



Kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand - en oversigt.

Kjeldsen, Peter; Christensen, Thomas Højlund

Published in:

Kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand

Publication date:

1996

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link back to DTU Orbit](#)

Citation (APA):

Kjeldsen, P., & Christensen, T. H. (1996). Kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand - en oversigt. In P. Kjeldsen, & T. H. Christensen (Eds.), *Kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand* (Vol. 1, pp. 17-79). Miljøstyrelsen. Projekt om jord og grundvand fra Miljøstyrelsen No. 20

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Projekt om jord og grundvand fra Miljøstyrelsen

Nr. 20 1996

Kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand

Bind 1

Peter Kjeldsen & Thomas Højlund Christensen
Institut for Miljøteknologi,
Danmarks Tekniske Universitet

2 Kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand - en oversigt

Peter Kjeldsen og Thomas H. Christensen

2.1 Indledning

Formålet med dette kapitel er at give et overblik over de vigtigste forureningskilder samt en introduktion til de basale forhold, der danner grundlag for denne rapport.

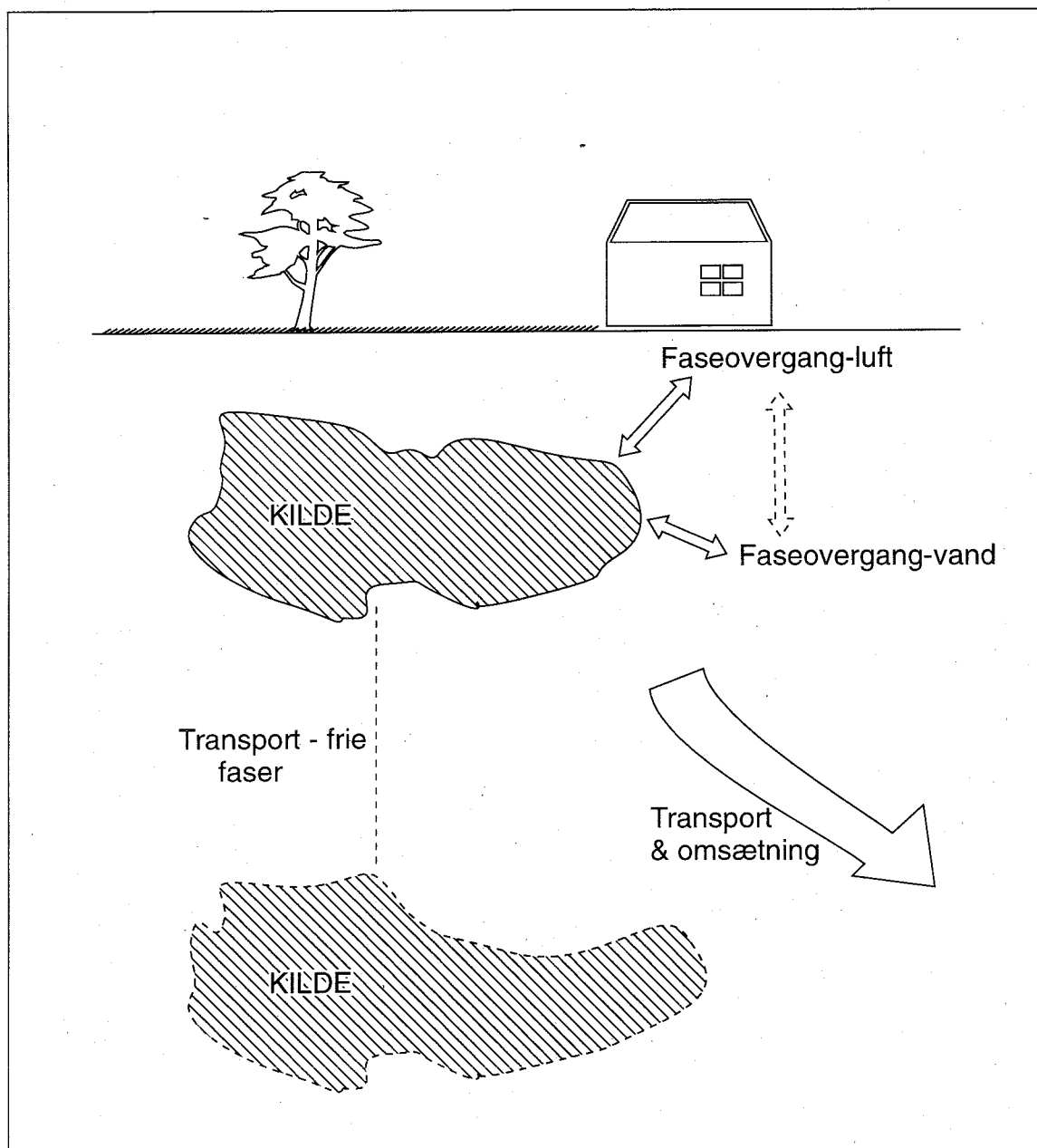
Som omtalt i kapitel 1 tager denne rapport udgangspunkt i punktkilder til forurening af jord og grundvand. En punktkilde kan karakteriseres som en koncentreret stofmængde som, tilsigtet eller utilsigtet er deponeret eller spildt på eller i jorden.

En forureningskilde kan i sin oprindelige tilstand rubriceres efter følgende inddeling:

- a. fast (f.eks. slagge, flyveaske, m.m.)
- b. flydende, ikke vandig (f.eks. olie, opløsningsmidler, m.m.)
- c. vandig (utæt rørledning, sivedræn, m.m.)
- d. gasformig (udslip fra gasledning, m.m.)

De forurenende stoffer indeholdt i kilden vil efter "placering" på eller i jorden indgå i en spredningsproces som vist i figur 2.1. Spredningen forudsætter enten at kilden selv transporteres gennem jordlagene (som tilfældet er for olie, opløsningsmidler og andre ikke-vandblandbare væsker) samt at kilden indgår i faseovergange, såsom fordampning og opløsning. Forureningskomponenterne kan herefter transporteres i gasfasen (hvis stoffet fordampes) eller i vandfasen (hvis stoffet opløses i vand). Faseovergange mellem fordampet og opløst stof kan ligeledes have indflydelse på stoffets transport. Efter stoffets overførelse til et "bæremedium" (gas, vand) kan yderligere flere fysiske, kemiske og biologiske processer forløbe som enkeltvis eller til sammen kan have afgørende betydning for stoffets opførsel i undergrunden.

En undersøgelse af et kemikalieaffaldsdepot (losseplads eller forurenede grund) har som oftest det primære formål, at få overblik over grundens forurenings-tilstand (art, omfang, placering). Som baggrund for gennemførelse af sådanne undersøgelser må indhentes viden om de aktiviteter der er sket på grunden, og som har afstedkommet forureningen. Dernæst må der opstilles strategier for en kortlægning af forureningen på grunden. I afsnit 2.2 gives en oversigt over de vigtigste forureningskilder samt deres typiske forureningskomponenter, ligesom der gives eksempler på typiske forureningssituationer. Opstilling af strategier og valg af metoder m.m. i forureningsundersøgelser ligger uden for denne rapports formål. Der henvises i den forbindelse til speciallitteraturen¹.



Figur 2.1

Overordnet beskrivelse af spredningsprocesser i undergrunden.

En undersøgelse gennemføres ofte over et relativt kort tidsrum og resultatet af undersøgelsen er derfor et øjebliksbillede af en igangværende forurenings-spredningsproces. Forureningens øjeblikkelige placering er således et resultat af de ovennævnte processers samlede virke. Både i vurderingen af den nuværende og af den fremtidige spredning og skæbne af stofferne f.eks. i en risikovurdering er det yderst vigtigt at forstå de bagvedliggende processer.

Figur 2.1 som gengiver en yderst forsimplet konceptuel model for stoffers opførsel i jord og grundvand er baggrunden for hvorledes procesdelen struktureres i denne rapport: Først omhandles transport af frie faser (kapitel 3), hvorefter faseovergangene beskrives (fordampning i kapitel 4, opløsning i

kapitel 5). Dernæst omhandles transporten af de fordampede stoffer (kapitel 4) og de vandopløste stoffer (kapitel 6). De vigtigste processer som kan forsinke eller omsætte stof er dernæst beskrevet i kapitel 7-9. Der er dog basale processer, som har indflydelse på stoffers opførsel og som ikke kræver en selvstændig beskrivelse. Disse basale processer er for overblikkets skyld beskrevet i dette kapitel (afsnit 2.3-7).

I tabel 2.1 er processerne beskrevet sammen med de vigtigste jord- og stofparametre af betydning for stoffets opførsel. Tabellen viser at det ved vurdering af en proces' betydning i et konkret tilfælde er nødvendigt at inddrage specifik viden både om jordlagene og om de konkrete stoffer.

Sidst i dette kapitel gives en oversigt over nogle af de simple analytiske spredningsmodeller, som er beskrevet i litteraturen. Sådanne modeller kan benyttes til at danne sig et første overblik over stoffers skæbne i jord og grundvand.

2.2 Forureningskilder

2.2.1 Typer af kilder til forurening af jord og grundvand

Kilder til forurening af jord og grundvand bliver ofte inddelt i to grupper, nemlig punkt- og fladebelastninger. Typiske punktkilder er lossepladser, som arealmæssigt set i forhold til f.eks. et grundvandsopland udgør en meget lille del af jordoverfladen. En typiske fladebelastning er landbrugets forurening med nitrat, da landbrugsarealet i mange grundvandsopland udgør langt den væsentligste del af arealet. Pesticidbelastningen i et grundvands-opland kan derimod være svær at rubricere, idet belastningen kan hidrøre fra nedgravede pesticidrester, intensiv drevne marker af begrænset udstrækning dyrket med specialafgrøder dvs. punktkilder, men kan også hidrøre fra en stor del af de drevne marker og dermed være at betragte som en fladekilde. Opdelingen kan således i nogle tilfælde være lidt flydende. En opdeling er dog vigtig, idet punktkilder ofte har et omfang som gør en teknisk afværgeforanstaltning rettet direkte mod kilden (samt dens nære omgivelser) mulig. Dette vil ikke være praktisk og økonomisk muligt for fladekilder. Her vil kun forbud mod brug af stoffer eller anden politisk regulering kunne benyttes.

En stor del af de forskellige kilder er associeret til flydende og fast affald. Der er dog flere kilder hvor dette ikke er tilfældet. Kilderne kan således inddeles i 6 kategorier:²

- Kategori I: Kilder designet til at aflede stoffer
- Kategori II: Kilder designet til at lagre, behandle eller deponere stoffer
- Kategori III: Kilder designet til at indeholde stoffer under transport
- Kategori IV: Kilder som udleder stoffer som konsekvens af andre planlagte aktiviteter
- Kategori V: Kilder udgørende en passage for forurenede vand til akviferer
- Kategori VI: Naturlige kilder som udleder stoffer som følge af menneskeskabte påvirkninger

Tabel 2.1 Forskellige parametres indflydelse på de vigtigste processer af betydning for kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand³.

Proces	PARAMETRE - JORDLAG	PARAMETRE - STOF	VEKSELVIRKNING JORDLAG/STOF
Transport af frie faser	Permeabilitet, matningsgrad, porøsitet	Opløselighed, flygtighed, densitet, viskositet	Relativ permeabilitet, residual matningsgrad, wet- tability, overfladespænding, kapillærtryk
Afdampning	Vandindhold, fri fase indhold	Damptryk, Henrys konstant	
Damptransport	Vandindhold, tortuositet, trykforskelle	Diffusionskoefficient	
Opløsning - organiske stoffer	Permeabilitet, tortuositet, vandindhold	Opløselighed, sammensætning af fri fase	
Opløsning - uorganiske stoffer	Permeabilitet, tortuositet, vandindhold	Opløselighedsprodukt	
Stoftransport i vand:			
Advektion	Trykgradient, permeabilitet, porøsitet		Viskositet
Dispersion/Diffusion	Dispersivitet, porevandshastighed	Diffusionskoefficient	
Densitetstransport	Porevandshastighed, lagdeling	Væskedensitet	Dispersion/densitetsændringer
Sprækkestransport	Porestørrelsesfordeling, sprække- eller makro- porestørrelse	Viskositet, densitet, diffusionskoefficient	
Udfældning	pH, andre komponenter	Opløselighedsprodukt, kompleksering	
Kompleksring	Ligandkoncentrationer, pH	Kompleksitetskonstant	
Ionbytning	Kationbytningssevne, ionstyrke, andre kationer, pH	Valens, hydratiseringsgrad	
Sorption - uorganiske stoffer	pH, jordens sammensætning, ligandkoncentration		
Sorption - organiske stoffer	Organisk stofindhold, lerindhold, specifik over- fladeareal	Oktan-ol-vand-fordelingskoefficient	
Nedbrydning:			
Abiotisk	Redox, pH		
Biotisk	Mikroorganismer, redox, næringsstoffer, pH	Primær substrat tilstedeværelse, nedbrydelighed	

I tabel 2.2 er givet de vigtigste typer af kilder sorteret efter ovenstående kategorier. Samtidig er angivet om den pågældende kilde er en punkt- eller en fladekilde. Enkelte af de nævnte kildetyper er ikke så aktuelle for danske forhold (f.eks. injektionsboringer og drænvand fra miner) men er taget med for fuldstændighedens skyld. Tabellen viser, at tilfælde af jord- og grundvandsforurening kan skyldes meget forskellige menneskelige aktiviteter, hvor flere af de enkelte typer kan være repræsenteret på en enkelt forurennet lokalitet. Forureningen fra de gamle industrigrunde, som idag må betragtes som de alvorligste punktkilder i Danmark, kan således hidrøre dels fra utætte rør eller tanke, fra oplagring af råmaterialer/restprodukter, fra lokal deponering af affald (nedgravning) samt fra deposition af stoffer emitteret fra skorsten. Forureningsmønstret vil derfor ofte være betydelig mere diffust (ofte med mange enkelte kilder) på en industrigrund sammenlignet med et affaldsdepot. Det er uhyre vigtigt med et godt kendskab til hvorledes grunden har været benyttet gennem *hele brugsperioden*.

Tabel 2.3 gengiver antallet af registrerede forurenede industrigrunde fordelt på industrityper rangordnet så de industrityper med flest registrerede grunde er nævnt først.

2.2.2 Punktkilderne og deres forureningskomponenter

Industrien har gennem hele den industrialiserede periode brugt et utal af forskellige kemikalier, et forhold som netop gør undersøgelser på affaldsdepoter og forurenede industrigrunde vanskelige. Tabel 2.4 viser karakteristiske kemiske stoffer for otte vigtige industrityper. Tabellen viser, at der er visse stofgrupper der er gennemgående, og derfor hyppigst findes ved forureningsundersøgelser. De hyppigst fundne stoffer og stofgrupper er behandlet selvstændigt i denne rapport i kapitlerne 10-19.

I lyset af at industrien har benyttet en lang række andre stoffer end de i tabel 2.4 nævnte, samtidig med at der tilstedelighed benyttes mere avancerede analysemetoder (bl.a. med lavere detektionsgrænser) til karakterisering af jord og grundvand, vil man ofte finde mere specielle stoffer, hvis oprindelse kan være svær at fastslå. I appendix 1 præsenteres en omfattende liste af stoffer som er fundet i grundvand². De vigtigste anvendelser af de kemiske stoffer er også nævnt i appendixet. De nævnte anvendelser kan eventuelt være en hjælp ved lokalisering af kilden til stoffets tilstedeværelse i grundvandet. Det skal dog fremhæves af mange stoffer også kan have været brugt til andre formål.

Et stofs tilstedeværelse i en jord- eller grundvandsprøve er, udover at stoffet har været spildt et sted i området, selvfølgelig også betinget af stoffets opførsel i undergrunden (ellers havde denne rapport jo intet formål).

I tabel 2.5 er givet en oversigt over processernes betydning for de forskellige stofgrupper, som behandles i denne rapport. Tabellen viser at for alle stofgrupper er det en kombination af processer, der styrer stoffernes opførsel. Tabellen viser dog også, at for alle organiske stofgrupper er det især omsætningsforholdene, der er mest afgørende. Netop omsætningsforholdene for stofferne er et meget vigtigt punkt i de enkelte stofkapitler.

Tabel 2.2 Forskellige kilder til jord og grundvand kategoriseret i 6 forskellige typer. Kilderne er yderligere inddelt i punktkilde/fladekilde².

Kildetype	Punkt- eller fladekilde
Kategori I: Kilder designet til at aflede stoffer	
Septiktanke og sivedræn	P
Injektionsboringer	P
Terrestiske spildevandsrensningsanlæg	P(evt. F)
Kategori II: Kilder designet til at lagre, behandle eller deponere stoffer	
Gamle lossepladser/specialdepoter	P
Kontrollerede lossepladser/specialdepoter	P
Lokale slutdisponeringer ved nedgravning/deponering over	P
Slamlaguner	P
Bunker af oplagrede råmaterialer	P
Kirkegårde	P/F
Nedgravede kadavere	P
Overjordiske lagertanke	P
Underjordiske lagertanke	P
Oplagrede beholdere	P
Kategori III: Kilder designet til at indeholde stoffer under transport	
Rørledninger	P(evt. F)
Kørsel med råstoffer og produkter	P
Kategori IV: Kilder som udleder stoffer som konsekvens af andre planlagte aktiviteter	
Kunstvanding	F
Pesticidudspredning	F(evt P)
Udspredning af kunst- eller naturgødning	F
Vejsaltning	F(evt P)
Deposition af emissioner til atmosfæren	F
Drænvand fra miner	P/F
Brandslukning	P
Kategori V: Kilder udgørende en passage for forurenede vand til akviferer	
Boringer (olie, vandforsyning, monitoring)	P
Åbne grusgrave	P
Byggepladsudgravninger	P
Kategori VI: Naturlige kilder som udleder stoffer som følge af menneskeskabte påvirkninger	
Nedsivning fra forurenede overfladevande	P/F
Forøget stofnedsivning pga. grundvandssænkninger	F(evt. P)

Tabel 2.3 Antallet af registrerede forurenede grunde opdelt efter industri-type⁴.

Industritype	Antal
Fyld- og lossepladser	1621
Benzin- og servicestationer	298
Gasværker	153
Asfaltfabrikker	102
Galvaniseringsanstalter	101
Autoreperationsværksteder	96
Skrotpladser og produkthandel	75
Træimprægneringsanstalter	71
Lager, aftapning o.l. af olie, benzin og petroleum minus benzin og service	62
Renserier	59
Kemisk industri m.v.	52
Jern- og metalstøberier	46
Farve- og lakfabrikker	45
Maskinindustri	42
Garverier	36
Industrilakering	35
Elektroindustri	18
Tekstilfarverier og imprægneringsfabr.	14
Stålskibsværfter	13
Akkumulator- og tørlementfabrikker	13
Mejerier	11
Korn- og foderstofkompanier	11
El- og varmeanlæg	11
Glasuld og glasfiberproduktion	11
Tagpapfabrikker	10
Trælasthandel	9
Bekæmpelsesmiddelfremstilling	9
Transportvirksomhed	8
Plastvareindustri	8
Medicinalvarefabrikker	8
Tømrer- og snedkerforretninger	7
Mineralolieraffinaderier	6
Grafiskindustri	6
Kunstgødningsproduktion	6
Kabelfabrikker	5
Møbelindustri	4
Papir- og papfabrikker	4
Sæbe- og toiletmiddelfabrikker	4
Sukkerfabrikker og -raffinaderier	3
Limfabrikker	3
Jern-, stål- og metalværker	2
Frøhandel	1
Apoteker og sygehuse	1

Tabel 2.4 Eksempler på karakteristiske forureningskomponenter fra forskellige forurenede industrigrunde, efter Korsgaard et al.⁵

Industri	Typiske Forureningskomponenter
Olie og benzin-anlæg	Flygtige aromater: benzen, toluen, xylen og ethyl-benzen. Hydrocarboner: n-alkaner C ₅ -C ₂₀ .
Farve og lakindustri	Opløsningsmidler: Benzin, terpentin, flygtige aromater, alkoholer, ketoner, estere, glycolettere og estre, chlorerede kulbrinter. Evt. metaller: As, Cr, Cu, Cd, Pb, Zn.
Asfalt og tjære virksomheder	Flygtige aromater: Benzen, toluen, xylen phenoler, naphthalener, PAH og hydrocarboner.
Gasværker	Phenoler og alkylphenoler, PAH, flygtige aromater (benzen, toluen og xylener), cyanid, ammoniak og svovlforbindelser.
Træimprægnering	Phenoler, Cr, Cu, As og F.
Galvanisering	Opløsningsmidler, Cr, Cu, Zn, Cd, Pb, As, Ag og Ni.
Metalstøberier	Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Zn, Mo, (Fe), bindemidler.

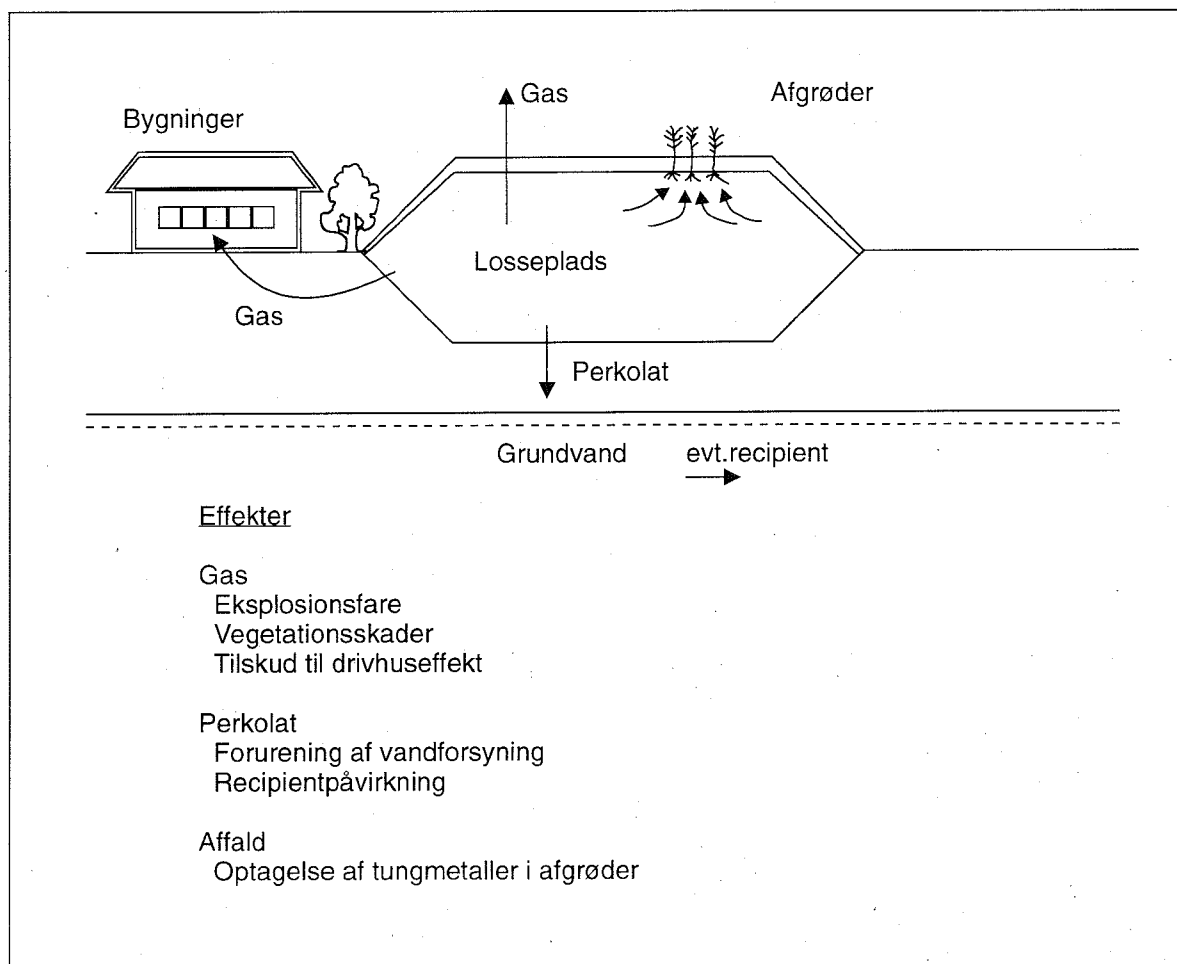
Affaldsdepoter og forurenede grunde kan i mange tilfælde være meget sammensatte forureningskilder, hver indeholdende en eller flere stofgrupper. Der findes dog tilfælde, hvor et forureningstilfælde langt overvejende er præget af et specielt stof eller stofgruppe. I de kommende tre afsnit vil der blive fokuseret specielt på tre typer forureningskilder, der alle tre er kendetegnet ved at findes i relativt stort antal, samt at være af meget sammensat natur indeholdende flere stofgrupper. De tre typer er lossepladser, sager med olie og benzin, samt gasværker.

2.2.3 Lossepladser

Som det fremgår af tabel 2.3 udgør de gamle lossepladser den største gruppe blandt de forskellige forureningstyper i Danmark. Kendetegnene for de fleste af disse gamle lossepladser er at de har modtaget praktisk talt alt affald, som generedes i det nærliggende bysamfund. Dette betyder, at lossepladserne har modtaget husholdningsaffald med store mængder organisk affald, kemikalieaffald fra de i bysamfundet beliggende industrier, bygningsaffald, slam osv. Lossepladserne kommer herved til at danne en forureningstype med mange fællestræk fra losseplads til losseplads. Den enkelte losseplads vil dog sjældent være en homogen masse af det modtagne affald - lokale driftsforhold har tit gjort, at der eksisterer store arealmæssige forskelle i affaldssammensætningen, som giver sig klart udslag i store arealmæssige forskelle i perkolatsammensætningen⁶.

Flere transportveje for de forskellige forureningskomponenter findes ved de gamle lossepladser, og dermed flere potentielle effekter. Figur 2.2 viser de vigtigste transportveje og effekter. Lossepladser emitterer ofte både gas og væske, perkolat. Effekterne kan inddeles i effekter fra gas, perkolat samt direkte effekter f.eks. optag af tungmetaller i afgrøder ved utilstrækkelig slutaftdækning. Christensen et al.⁷ giver et mere detaljeret overblik over de

forskellige miljøeffekter. De specielle forhold omkring spredning af lossepladsgas vil ikke direkte blive behandlet i denne rapport, men der kan henvises til en fylldig gennemgang andetsteds⁸.



Figur 2.2

Vigtigste transportveje og effekter for forurenende stoffer emitteret fra lossepladser.

Mængden af perkolat, der dannes på en losseplads, afhænger af den mængde nedbør, der gennemsvir slutfædningen, samt af ændringer i affaldets vandindhold. For gamle lossepladser kan man tilnærmelsesvis regne med at affaldet har nået sin "markkapacitet", hvorved perkolatdannelsen er lig nedsivningen til affaldet. I projektet "Kildestyrkeberegning for lossepladser" - et andet delprojekt under "Depot- og Grundvandsprioriteringsprojektet" - gives overslagsmetoder til beregning af perkolatmængder⁹.

Tabel 2.5 Oversigt over de vigtigste processers betydning for stofgrupperne. ++: meget relevant, +: relevant, (+): måske relevant, -: ikke relevant.

Stof/Stofgruppe	Proces					
	Fri fase transport	Afdampning	Sorption	Omsætning/nedbrydning	Kompleksering	Udfældning
Chlorerede alifater	+	+	+	++	-	-
Alifatiske hydrocarboner	+	(+)	++	++	-	-
Aromatiske hydrocarboner	+	+	+	++	-	-
NSO-forbindelser (ex. phenoler)	+	(+)	+	++	-	-
Phenoler	(+)	-	+	++	+	-
PAH'er	(+)	+	++	++	-	-
Cyanider	-	+	(+)	+	+	+
Phenoxysyrer	-	+	(+)	++	(+)	-
Tungmetaller	-	-(dog + for Hg)	++	-(dog + for Cr, As)	+	+
Phthalater	-	-	+	++	-	-
Detergenter	-	-	+	++	(+)	-
Oxygenater	-	(+)	+	++	-	-

Med udgangspunkt i, at gamle danske lossepladser udgør et relativt homogen gruppe af punktkilder, er der ligeledes i "Kildestyrkeberegning for lossepladser" udfærdiget oversigter over typiske perkolatsammensætninger. I tabel 2.6 er typiske perkolatsammensætninger vist.

Tabel 2.6 Gennemsnitlige perkolatkoncentrationer på gamle danske lossepladser (efter Jørgensen & Kjeldsen⁹).

Stof	Boringer uden fund (%)	Gennemsnit	Standard afvigelse
pH*	0	7,0	0,51
Ledningsevne (mS m ⁻¹)	0	300	250
Calcium (mg L ⁻¹)	0	280	210
Magnesium (mg L ⁻¹)	0	60	77
Natrium (mg L ⁻¹)	0	210	370
Kalium (mg L ⁻¹)	0	140	320
Total jern (mg L ⁻¹)	0	76	380
Ammonium* (mg L ⁻¹)	0	110	190
Mangan (mg L ⁻¹)	0	3,5	8,1
Chlorid (mg L ⁻¹)	0	360	750
Hydrogenkarbonat (mg L ⁻¹)	0	4100	16000
Sulfat (mg L ⁻¹)	0	150	220
Methan (mg L ⁻¹)	0	22	60
BI5 (mg L ⁻¹)	0	44	120
TOC (mg L ⁻¹)	0	130	430
COD (mg L ⁻¹)	0	320	550
NVOC (mg L ⁻¹)	0	82	140
AOX (mg L ⁻¹)	0	1,1	8,5
Benzen (µg L ⁻¹)	45	22	65
Toluen (µg L ⁻¹)	51	38	240
Xylen (µg L ⁻¹)	27	210	2000
Naftalen (µg L ⁻¹)	30	34	140
Chloroform (µg L ⁻¹)	50	0,39	0,38
1,1,1-Trichlorethan (µg L ⁻¹)	40	3,3	15
Trichlorethylen (µg L ⁻¹)	30	5,6	44
Tetrachlorethylen (µg L ⁻¹)	43	3,2	16
Phenoler (µg L ⁻¹)	18	23	87
Cresoler (µg L ⁻¹)	22	17	98
Xylenoler (µg L ⁻¹)	14	27	160
Bly (µg L ⁻¹)	6,9	70	460
Zink (µg L ⁻¹)	11	670	4500
Cadmium (µg L ⁻¹)	73	6,8	11
Krom (µg L ⁻¹)	10	76	320
Kobber (µg L ⁻¹)	3	70	300
Arsen (µg L ⁻¹)	15	16	32
Nikkel (µg L ⁻¹)	17	130	370
Kviksølv (µg L ⁻¹)	74	5,2	8,3

*) Gennemsnit og standardafvigelse er udregnet direkte på de målte koncentrationer.

Tabellen viser at perkolat indeholder en lang række organiske og uorganiske komponenter. De udregnede gennemsnitlige perkolatkoncentrationer er for de uorganiske komponenter relativt lave sammenlignet med udenlandske data.

Tungmetallerne kviksølv og cadmium findes næsten aldrig i perkolatet, hvorimod de andre tungmetaller er tilstede i de fleste perkolater. Zink og nikkel findes i de højeste koncentrationer. For de organiske kemikalier fandt man i typisk 25-50% af tilfældene koncentrationer under detektionsgrænsen. BTX'erne og phenolerne er de hyppigst analyserede organiske stoffer, og disse er også fundet i de højeste koncentrationer. For de klorerede alifater er koncentrationerne under detektionsgrænsen, eller generelt meget lave, hvilket formentlig skyldes at stofferne nedbrydes i lossepladsen¹⁰.

Som vist i tabel 2.6 indeholder perkolat fra losseplader en meget lang række af uorganiske og organiske stoffer. Dette afspejler netop at lossepladserne ofte modtog *alle* typer af affald som det lokale samfund genererede. Dette forhold gør at lossepladser, som kilde til grundvandsforurening betragtet, kan være komplekse med flere delkilder, der opfører sig vidt forskelligt, og som påvirker hinanden. Figur 2.3 viser idealiserede billeder af hvordan lossepladser kan emitere stoffer til det underliggende grundvand, samt hvilken effekt dette giver på nedstrøms placerede monitoringsboringer¹¹.

Figur 2.3a illustrerer det tilfælde, hvor affaldet er homogent i sammensætning, og hvor der dannes perkolat med ens sammensætning, arealmæssigt som tidsmæssigt. Perkolatet indeholder et konservativt stof, der ikke reagerer i akviferen (U) - stoffet kunne være chlorid - samt to stoffer som tilbageholdes i forskellig grad, og dermed forsinkes i akviferen pga. ionbytning eller sorption (se afsnit 2.4 og kapitel 8), stofferne R1 og R2. De to stoffer kunne være ammonium, kalium, eller trichlorethylen (TCE) og tetrachlorethylen (PCE). Figuren viser øverst koncentrationsfordelingen til et bestemt tidspunkt og nederst koncentrationsudviklingen over tiden for de tre stoffer i de tre monitoringsboringer. Grundet nedsynkning af fanen, som primært skyldes nedsivning af uforurenet vand ovenpå fanen (eller evt. densitetseffekter - se afsnit 6.2), observeres stofferne kun i boring 2. Det ses også, at stofferne ankommer til forskellige tidspunkter pga. forsinkelsen, og at fronterne er udviskede pga. dispersion (se afsnit 2.4 og 6.1). Maksimalkoncentrationen for stofferne ses at være lavere end koncentrationerne i kilden. Dette skyldes, at perkolatet opblandes med uforurenet grundvand, som strømmer udenom fanen (se afsnit 6.1).

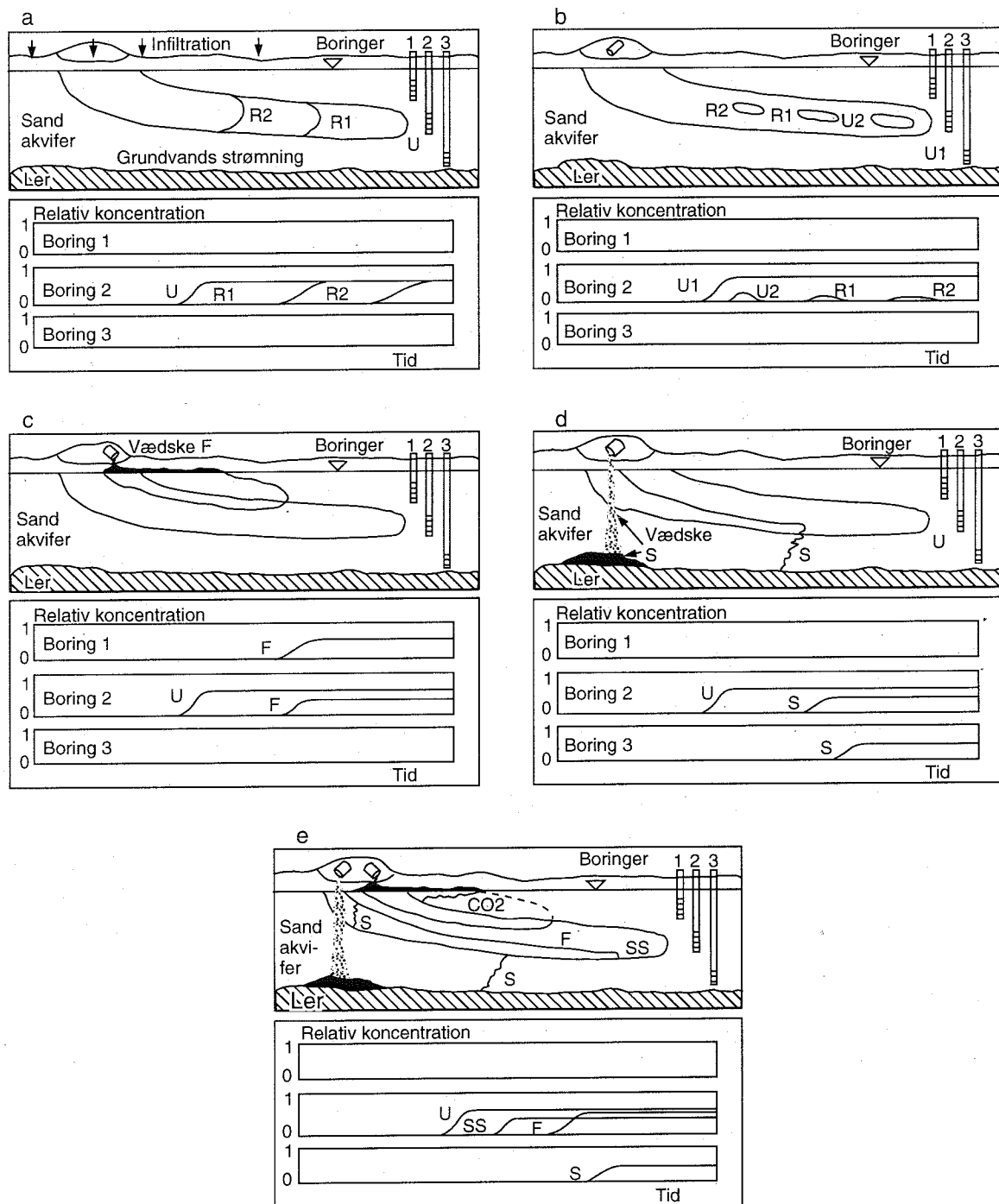
I figur 2.3b betragtes, som i figur 2.3a en homogen kilde, her kun emitterende et konservativt stof (U1). I lossepladsen befinder sig en lokal kilde som et stykke tid efter at den egentlige perkolatnedsivning fra lossepladsen er startet, hurtigt udtømmer sit indhold. Kilden indeholder et konservativt stof (U2) samt to stoffer som tilbageholdes (R1 og R2). Udtømning kunne hidrøre fra en begravet tromle, som der pludselig gik hul i pga. korrosion eller kompaktion, eller fra en tankbil med flydende vandigt affald. Figuren viser resultatet i form af mindre "pulser" af forurening, som bevæger sig i fanen. Fanen påvirker som før kun boring 2. Effekten fra tromlen er af kortere varighed, som afhænger af varigheden af udtømningen, samt strømmingen og dispersionen i grundvandet. Dispersionen gør, at maksimalkoncentrationerne bliver meget mindre end kildekonzentrationserne. Forsinkelsen (pga. sorption) gør at de tre stoffer ikke optræder på samme tid i boringen.

På figur 2.3c ses en situation svarende til den forrige. Den eneste forskel er at den lokale kilde udtømmer en organisk væske (f.eks. olie), som er ikke blandbart med vand og har en mindre densitet. I dette tilfælde bevæger "pulsen" sig lodret ned til grundvandsspejlet, hvor det flyder ud ovenpå

grundvandet som en "pandekage", som vil bevæge sig i nedstrøms retning. Hvis væsken indeholder stoffer, som er opløselige i vand vil der opstå en fane af disse stoffer i grundvandet (se iøvrigt kapitel 3 og 5). Herved opstår der to faner, som delvist overlapper hinanden. Afhængig af "oliepandekagens" placering og størrelse vil både den korte og den midterste boring blive påvirket herfra. Det opløste stof (F) forudsættes at være forsinket pga. sorption. Den observerede maksimalkoncentration vil være mindre end dets opløselighed i vand pga. dispersion og sorption.

Det næste eksempel (figur 2.3d) er helt tilsvarende til det forrige, bortset fra at den lokale kilde er en organisk væske (S), som ikke er blandbar med vand og har en større densitet end vand (f.eks. TCE). Grundet den højere densitet synker den organiske væske gennem den mættede zone som en ikke-blandbar fase. En vis residualmængde af organisk væske efterlades i porene efter at pulsen er passeret pga. kapillarkræfter. Hvis væsken er opløselig i vand dannes en fane af opløst stof nedstrøms residualstofmængden samt nedstrøms stofpoolen beliggende oven på lerlaget. Den resulterende fane bliver derfor som regel meget kompleks afhængig af nedsynkningshasigheden og mængden af residual stof (se iøvrigt kapitlerne 3 og 5). Figuren viser, at de to dybeste boringer bliver påvirket af fanen fra den organiske væske. Påvirkningen kan pågå i lang tid selv ved mindre spild, da opløsningen af residualmængden kan være langvarig (jf. afsnit 5.3).

I de foregående eksempler blev kun betragtet stoffer, som ikke blev nedbrudt i grundvandet. I det sidste eksempel (figur 2.3e) betragtes en mere kompliceret sag, hvor der eksisterer flere forskellige lokale kilder i lossepladsen, og hvor stofferne er nedbrydelige i grundvandszonen. Det forudsættes, at perkolatet indeholder relativt nedbrydeligt organisk stof, som resulterer i dannelsen af en anaerob zone indenfor perkolatfanens udstrækning angivet ved det konservative stof (U). I resten af grundvandszonen er der aerobe forhold. Fra én lokal kilde nedsiver en organisk væske med lavere densitet (F), en væske som kan opløses delvist i vand (f.eks. olie). Stoffet F kan, når det er opløst i vand, nedbrydes fuldstændigt til kuldioxid under aerobe forhold, men er unedbrydeligt under anaerobe forhold. Fra en anden lokal kilde nedsiver en væske med større densitet end vand, som synker ned og opløses (stoffet S - jf. forrige eksempel). Det opløste stof S er unedbrydeligt under aerobe forhold, men kan under anaerobe forhold nedbrydes til nedbrydningsproduktet SS, som er mere mobilt og mindre nedbrydeligt end S (f.eks. anaerob omsætning af TCE til vinylchlorid, se kapitel 15). Figuren viser, at stof F forsvinder fra den aerobe zone over perkolatfanen, men forbliver i den anaerobe fane. Stof S derimod forbliver under perkolatfanen, og forsvinder indenfor fanen. Stof SS, som ikke findes i selve kilden, opstår indenfor perkolatfanen pga. nedbrydning. Grundet disse forskellige forhold observeres der ingen stoffer i boring 1. Boring 2 er påvirket af den konservative perkolatindikator U, det anaerobt persistente stof F, samt nedbrydningsproduktet SS. I boring 3 ses alene stoffet S.



Figur 2.3

Eksempler på hvordan lossepladser emitterer stoffer til det underliggende grundvand. Øverst på hver delfigur, samt hvilken effekt der ses i nedstrøms placerede monitoringsboringer (nederst på hver delfigur, hvor koncentrationsudviklingen over tid for hver boring er vist. (Fortsættes på næste side).

a: kontinuert kilde med tre komponenter: en konservativ (U) samt to der tilbageholdes i forskellig grad (R1, R2). b: kontinuert kilde af opløst konservativ komponent (U) og en "puls" kilde indeholdende tre komponenter: konservativ (U2) og to komponenter der tilbageholdes (R1, R2). c: Kontinuert kilde af opløst konservativ komponent (U) og en "puls" kilde af organisk væske (F), der flyder ovenpå og langsomt opløses i grundvandet. d: kontinuert kilde af opløst konservativt komponent (U) og en "puls" kilde af en organisk væske (S) der synker tilbunds og langsomt opløses i grundvandet. e: Kontinuert kilde af opløst konservativt komponent (U) og to "puls" kilder: en der flyder (F) og en der synker (S). Akviferen er aerob bortset fra indenfor den anaerobe perkolfane. Opløst F nedbrydes aerobt til CO₂ og vand. Opløst S nedbrydes anaerobt til nedbrydningsproduktet SS, som ikke umiddelbart nedbrydes, og som tilbageholdes i mindre grad end S og F. Efter McKay et al.¹¹

De viste eksempler er selvfølgelig forenklede - i rigtige lossepladser kan der findes mange lokale kilder, der emitterer forskellige stoffer og stofmængder til forskellige tider, og som gør billedet betydeligt mere komplekst. De bagvedliggende processer er dog stadig de samme og vil være styrende for stoffernes opførsel i grundvandet.

Det sidste eksempel i figur 2.3 beskeft stofnedbrydning i perkolfanen. Netop dette forhold har været genstand for store forskningsprojekter ved to danske lossepladser^{12,13}. Disse projekter viser, at flere organiske stoffer er nedbrydelige i perkolfanen selv under de anaerobe forhold, der opstår pga. iltforbruget fra det generelle organiske stof. Projekterne viser dog også, at begrebet "anaerobe forhold" er et vidt begreb. Figur 2.4 viser, at det er et samspil mellem flere redoxprocesser der danner den anaerobe perkolfane, og at specielt jernreduktion formentlig er en vigtig proces for nedbrydningen af de organiske stoffer (se afsnit 2.6 og kapitel 9).

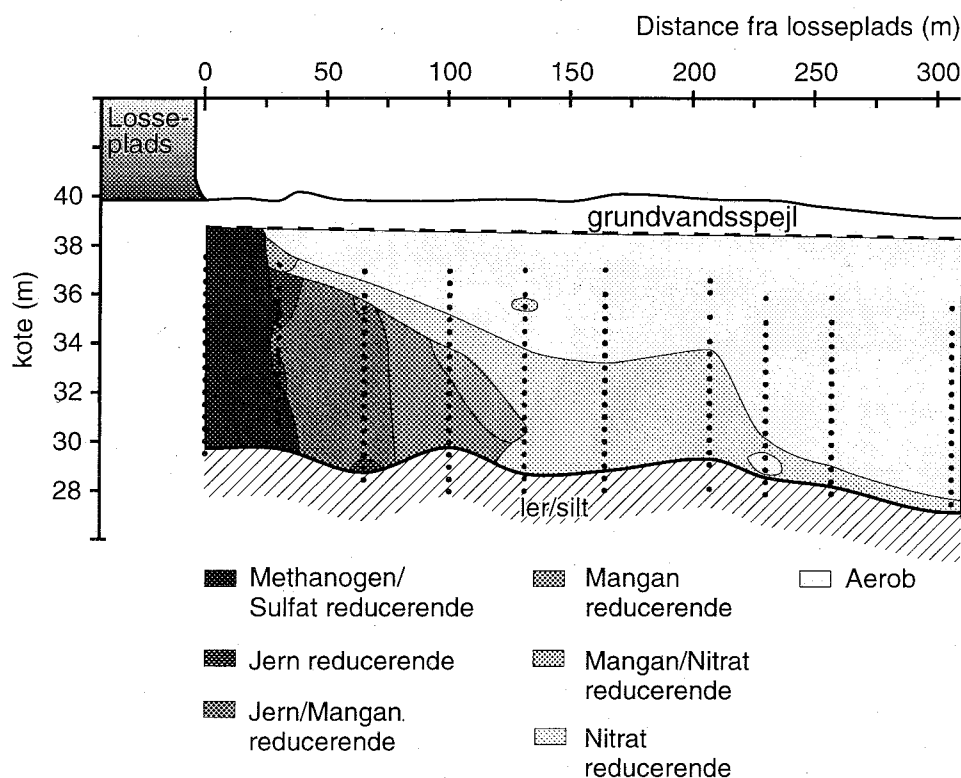
Stoffers opførsel i perkolfaner fra lossepladser er beskrevet i Christensen et al.¹⁴ hvor flere detaljer kan hentes.

2.2.4 Olie og benzin

Anlæg hvor der håndteres produkter indeholdende destillater fra olie, eller restprodukter indeholdende olie er mangfoldige og udgør jf. tabel 2.3 den største enkeltgruppe af punktkilder. De vigtigste kilder er:

- Benzinstationer og andre påfyldningspladser (underjordiske tanke og rørledninger)
- Fyringsanlæg (tanke og rørledninger) ved boliger og industri
- Olietransmissionsledninger ("pipelines")
- Spild ved trafikuheld (tankbiler/tog)
- Lossepladser (spildolie, olieforurennet jord)

Lossepladserne som kilde til olie og benzinfurening er allerede nævnt i foregående afsnit, hvor spredning af olie til og i grundvandet blev diskuteret med udgangspunkt i figur 2.3c. Detaljerede beskrivelser af transport og opløsning af olie i undergrunden er givet i henholdsvis kapitel 3 og 5.



Figur 2.4

Eksempel på redox forholdende i en perkolfane, her målt ved Grindsted losseplads. Efter Bjerg et al.¹³

Forurening af jord og grundvand med olie og benzin, ofte samlet under betegnelsen olieforurening er et vidt begreb, idet olie og benzinprodukter er fremstillet ved destillation af råolie og dermed meget forskellige i sammensætning.

Sammensætningen af råolie kan også variere meget afhængig af, hvor den er udvundet. Råolie indeholder en blanding af hydrocarboner med meget varierede molekylvægte. I gennemsnit indeholder råolie 85% kulstof, 13% brint, 1,5% svovl, 0,5% kvælstof og 0,5% ilt. En typisk råolie kan indeholde 25% alkaner (parafiner), 50% cykloalkaner (naphtener), 17% aromater og 8% asfaltstoffer, som er molekyler med meget høje molekylvægte indholdende mere end 40 kulstofatomer. Mere end 600 hydrocarboner er identificeret i råolie². Udover de rene hydrocarboner (dvs. stoffer kun indeholdende kulstof og brint), indeholder råolie et meget varieret indhold af polære organiske stoffer med kvælstof, svovl og ilt (bl.a. de såkaldte NSO-forbindelser - se kapitel 13)¹⁵.

Olie- og benzinprodukter er som nævnt fremstillet ved destillation af råolie, så sammensætningen af de enkelte produkttyper styres af kogepunkterne for råoliens indholdsstoffer. Kogepunktet for en hydrocarbon afhænger primært af kulstofindholdet i molekylet. Tabel 2.7 viser kogepunktet for en række hydrocarboner alle indeholdende seks kulstofatomer. Selvom de er helt forskellige i struktur har de relativt ens kogepunkter. Oliedestillater vil

således som regel indeholde en blanding af alifatiske, cykliske og aromatiske hydrocarboner. I en homolog serie af hydrocarboner vil kogepunktet stige med stigende antal kulstofatomer.

Tabel 2.8 viser kogepunkterne for de almindelige alifatiske hydrocarboner.

På grund af disse kogepunktsforhold vil råolien under destillationen opdeles i fraktioner hver indeholdende et relativt specifikt antal kulstofatomer.

Tabel 2.9 viser typiske fraktioner som råolie destilleres til, deres typiske kulstofatomindhold, samt deres brug.

Tabel 2.7 Kogepunkter for en række hydrocarboner alle indeholdende seks kulstofatomer².

Hydrocarbon	Kogepunkt (°C)
Benzen	80,1
Hexan	68,7
Cyclohexan	81,0
2-Methylpentan	60
Methylcyclopentan	72

I tabel 2.10 er eksempler på sammensætningen af hydrocarboner i to forskellige blyfri benziner. Fra tabellen ses at benzin indeholder en lang række alifatiske, cykliske og aromatiske stoffer alle med indhold fra 4-10 kulstofatomer. Udover de listede stoffer fandtes flere med et indhold mindre end 0,01 %, ligesom at benzinen formentlig har indeholdt polære stoffer som ikke kunne erkendes med den benyttede analysemetode².

Ved nedsivning af oliestoffer i jorden kommer olien i kontakt med drænvand og grundvand og opløses i større eller mindre grad i vandet. I hvor høj grad olien går i opløsningen afhænger af, hvor vandopløselige indholdsstofferne er, kontaktf forholdene mellem olie og vand samt oliesammensætningen (se kapitel 5 for detaljer). I tabel 2.11 er vist vandopløseligheden for udvalgte indholdsstoffer i olieprodukter¹⁵. I kapitlerne 10-13 er givet mere komplette lister over oliestoffers vandopløseligheder. Tabel 2.11 viser, at der er meget stor forskel på stoffernes vandopløselighed. Stoffets strukturelle opbygning

Tabel 2.8 Kogepunkter for normale alkaner².

Alkan	Antal kulstof atomer	Kogepunkt (°C)
Butan	4	0
Pentan	5	36
Hexan	6	69
Heptan	7	98
Octan	8	126
Nonan	9	151
Decan	10	174

Tabel 2.9 Karakteristika for olieprodukter separeret ved destillation af råolie².

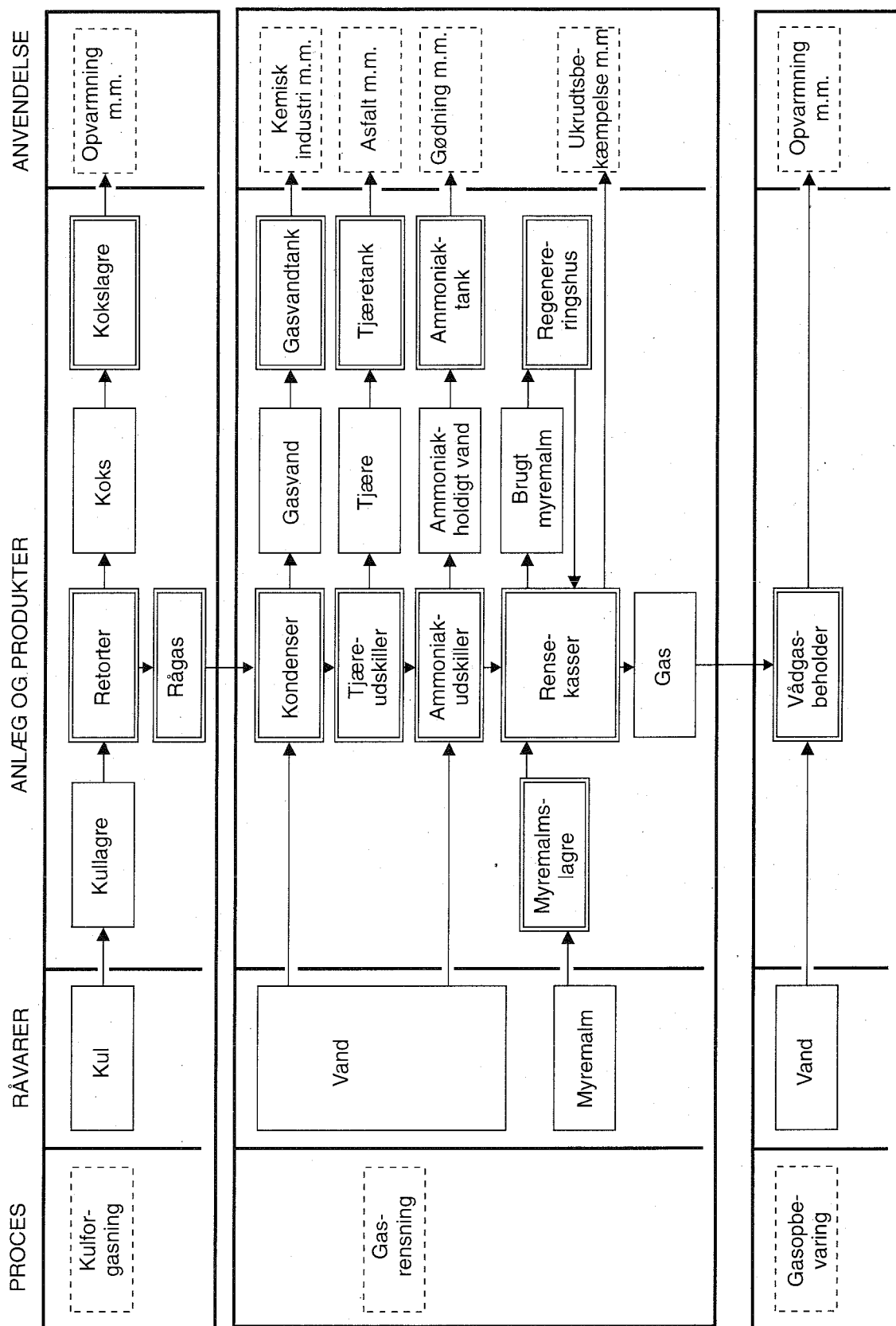
Fraktion	Antal C-atomer pr. molekyle	Kogepunkts område (°C)	Brug
Gas	1-4	20	Opvarmning, madlavning, råprodukt i kemisk industri
Benzin	5-10	20-190	Brændstof, råprodukt i kemisk industri
Petroleum	11-13	190-260	Brændsel, brændstof (bl.a. til fly)
Diesel	14-18	260-360	Brændsel (oliefyr), brændstof (dieselmotorer)
Tung gas olie/smøreolie	19-40	360-530	Smøreolie, fedt og voks
Rest	> 40	> 560	Asfalt

spiller en afgørende betydning. Opløseligheden for tre hydrocarboner indeholdende seks kulstofatomer er således meget forskellige, 9,5 mg L⁻¹ for n-hexan (ligekædet parafin), 55 mg L⁻¹ for cyclohexan (cyklisk parafin) og 1780 mg L⁻¹ for benzen (aromat). Disse store forskelle i vandopløselighed går igen i stoffernes mobilitet i grundvandet (se kapitel 7), og gør at residualolien i jorden/akviferen vil skifte sammensætning, efterhånden som den udvaskes. Udvasket olie vil således indeholde en relativt større fraktion af alifatiske hydrocarboner i forhold til frisk olie (se også kapitel 12).

2.2.5 Gasværker

Næsten hver større provinsby i Danmark har haft et gasværk, der forsynede byen med bygas. Gasværker udgør den tredje største gruppe af punktkilder i Danmark, (jf. tabel 2.3). Procesmetoderne har på de forskellige gasværker været meget analoge, og har potentielt indeholdt mange muligheder for spild af flere forskellige stoffer. Forureningen er detaljeret beskrevet i Korsgaard et al.⁵, her skal blot gives en kort sammenfatning, hvor der primært fokuseres på de forskellige stofgrupper og deres oprindelse.

Figur 2.5 viser et typisk procesdiagram for fremstilling af kulgas. Gassen fremstilledes ved tørdestillation af kul. I en retort opvarmedes kullene til ca. 1000°C. Herved afgav kullene en gas, som typisk indeholdte 46% brint, 16% methan, 15% kvælstof og mindre indhold af ilt, kuldioxid, højere hydrocarboner, organiske svovlforbindelser, svovlbrinte og cyanbrinte⁵. Gassen blev nedkølet i en kondenser, hvor vanddamp og flere af urenhederne kondenserede ud og dannede produktet gasvand. Gassen blev herefter yderligere rensed i tjæreudskillere, ammoniakvasker og renseskaller indeholdende myremalm, hvor svovl og cyanider blev fjernet. Den rensede gas blev herefter pumpet til



Figur 2.5
Typisk procesdiagram for fremstilling af kulgas på danske gasværker. Efter Korsgaard et al.⁵

gasbeholder, ofte en vådbeholder, hvor man benyttede vand til at forsegle beholderen. Et gasværk har således indeholdt lagre af rå- og restprodukter, procesbygninger og forbindende rørledninger; ialt et stort antal af potentielle spildmuligheder.

Tabel 2.10 Eksempel på sammensætningen af hydrocarbonerene i to blyfri benziner (efter Fetter²).

Hydrocarbon ^a	Percent Composition		Hydrocarbon ^a	Percent Composition	
	Union 76 No-lead Regular	Amoco Premium No Lead		Union 76 No-lead Regular	Amoco Premium No-Lead
Isobutane	1.86	1.40	3-Methylheptane	0.70	0.23
n-Butane/1,3-butadiene	7.75	3.52	2,2,5-Trimethylhexane	0.81	0.76
trans-2-Butene/2,2-dimethylpropane	0.25	0.13	n-Octane	0.76	0.20
cis-2-Butene/1-butyne	0.25	0.13	2,3,5-Trimethylhexane	0.18	0.13
3-Methyl-1-butene	0.10	0.07	2,4-Dimethylheptane	0.14	0.08
Isopentane	6.16	7.12	2,5- and 3,5-Dimethylheptane	0.24	0.09
1-Pentane/2-butyne	0.32	0.18	Ethylbenzene/2,3-Dimethylheptane	1.17	0.94
n-Pentane	3.06	2.37	p- and m-Xylene	4.58	2.60
trans-2-Pentene	0.89	0.73	2,4,5-Trimethylheptane	0.37	0.10
cis-2-Pentene	0.51	0.41	o-Xylene/unknown C ₉ paraffin	2.46	1.61
2-Methyl-2-butene	1.22	1.50	2,4-Dimethyloctane	0.14	0.05
2,2-Dimethylbutane	0.41	0.08	n-Nonane	0.27	0.18
Cyclopentene	0.37	0.31	C ₁₀ paraffin	0.16	0.32
Cyclopentane/3- and 4-methyl-1-pentene	0.48	0.42	n-Propylbenzene	0.70	0.90
2,3-Dimethylbutane	0.86	0.78	1,3,5-Trimethylbenzene	2.74	3.35
2-Methylpentane/2,3-dimethyl-1-butene	2.76	2.76	3,4-Dimethyloctane	1.12	1.42
3-Methylpentane	1.76	1.47	1-Methyl-3-ethylbenzene	1.52	1.53
1-Hexene/2-ethyl-butene	0.64	0.64	1-Methyl-2-ethylbenzene	0.28	0.07
n-Hexane/cis-3-hexene	1.32	0.83	1,2,4-Trimethylbenzene	3.75	4.59
trans-3-Hexene	0.80	0.73	sec-Butylbenzene	0.25	0.17
2-Methyl-2-pentene	0.61	0.65	1,2,3-Trimethylbenzene	1.21	1.26
2-Hexene (cis and trans)	0.33	0.27	Indane	0.62	0.66
Methylcyclopentane/3-methyl-trans-2-pentene	1.17	0.77	Isobutylbenzene	0.42	0.48
2,4-Dimethylpentane	1.15	0.86	1-Methyl-3-n-propylbenzene	1.15	1.32
Benzene/cyclohexane	1.76	1.96	1,3-Diethylbenzene	0.67	0.78
Cyclohexene/2,3-dimethylpentane/2-methylhexane	2.73	1.31	1-Methyl-3-isopropylbenzene	0.82	0.99
3-Methylhexane	1.91	1.04	1,2-Diethylbenzene	0.57	0.68
2,2,4-Trimethylpentane	3.75	2.07	2-Methyldecane	1.83	1.38
n-Heptane	1.23	0.42	C ₁₀ aromatic	1.53	1.62
Methylcyclohexane	1.57	0.33	C ₁₀ aromatic	0.51	0.67
Dimethylhexene	0.28	0.25	n-Undecane	0.75	0.69
2,2-Dimethylhexane	0.12	0.18	C ₁₀ aromatic	0.77	1.03
2,4- and 2,5-Dimethylhexane	1.14	0.84	Unknowns	7.90	10.17
2,3,3-Trimethylpentane	2.26	1.82	Percent aromatics	31.23	44.20
Toluene/2,3-dimethylhexane	5.54	20.25	Percent olefins	10.54	9.33
2-Methylheptane/1-methyl-cyclohexene	0.37	0.10	Percent paraffins	58.23	46.47
4-Methylheptane	1.20	0.25			

I tabel 2.12 er vist de vigtigste stofgrupper samt deres kilder. En kortlægning af forureningstilstanden på et gasværk kræver stort kendskab til lokale forhold, som specielle procesteknikker anvendt på værket, samt de forskellige potentielle forureningskilders præcise placering på grunden.

2.3 Vandstrømning i jord og grundvand

2.3.1 Strømning i den umættede zone

Grundvand dannes af nedsivende nettonedbør, der siver stort set lodret ned gennem den umættede zone, hvor jordens porevolumen er både vand- og luftfyldt. Nettonedbøren er den del af den samlede nedbør i et område, der ikke løber væk på overfladen eller fordamper enten direkte fra overfladen eller via planter. Selv i et lille land som Danmark er der væsentlige geografiske forskelle i nettonedbørens størrelse. Figur 2.6 viser nettonedbørens størrelse i Danmark. Det ses at der faktisk er en faktor tre til forskel mellem nettonedbøren i Vestjylland og i Vestsjælland, som de to yderpunkter.

Ud over den geografiske forskel, kan der være store forskelle mellem regnfulde og regnfattige år. Nettonedbøren er desuden meget afhængig af årstiden, med almindeligvis meget lille nettonedbør om sommeren, hvor det meste af nedbøren fordamper eller går til opfyldning af et væsentligt vanddeficit i den ofte udtørrede jord. Figur 2.7 viser et typisk eksempel på årstidsvariation i nettonedbøren.

Ved brug af en simpel massebalance kan der opstilles et udtryk for vandhastigheden i den umættede zone:

$$v_p = \frac{N}{\epsilon_w} \quad 2.1$$

hvor v_p er porehastigheden i den umættede zone, N er nettonedbøren og ϵ_w er den vandmættede porøsitet.

2.3.2 Grundvandsdannelse

Nettonedbøren ender, efter transporten gennem den umættede zone, i den mættede zone, hvor hele jordens porevolumen er fyldt med vand. Den grænseflade, hvor trykket er lig atmosfæretrykket, kaldes grundvandsspejlet. Under grundvandsspejlet stiger trykket svarende til vandsøjlen over det givne punkt. I grænsen mellem den umættede zone og grundvandsspejlet er der en tredje zone, kapillarzonen. På grund af kapillarkræfterne trækkes vandet op fra den mættede zone, fra få centimeter til flere centimeter over grundvandsspejlet, afhængigt af kornstørrelsen for den givne jordtype, mindst i sandede jorder, mest i silt- og lerholdige jorder.

2.3.3 Jordtyper

Den fysiske strømning i jord og grundvand er meget afhængig af jordtypen (se senere), ligesom de kemiske og mikrobielle processer afhænger af jordens sammensætning. Derfor gives der her en meget kort introduktion til jordklassifikation. Definition af jordtyper kan gøres på mange måder.

Tabel 2.11 Eksempler på vandopløseligheder af indholdsstoffer i olieprodukter¹⁵.

Stof	Antal C-atomer	Opløselighed (mg L ⁻¹)
Parafiner		
n-Butan	4	61
n-Hexan	6	9,5
n-Octan	8	0,66
n-Dodecan	12	0,0037
Cycloparafiner		
Cyclohexan	6	55
Cyclooctan	8	7,9
Aromater		
Benzen	6	1.780
o-Xylen	8	175
2,3-Dimethyl naphthalen	12	1,99
Anthracen	14	0,075
NSO-forbindelser		
Quinolin	9	6840
Thiophen	4	?
Furan	4	?
Tilsætningsstoffer		
MTBE	5	48.000

Tabel 2.12 Væsentlige forureningskomponenter på gasværker samt deres kilder, efter Andersen & Mikkelsen¹⁶.

Stofgruppe	Kilde
BTX	Gasvand, tjære, ammoniakvand og gasforseglingsvand
Phenoler	Gasvand, tjære og ammoniakvand
NSO-forbindelser	Gasvand, tjære og ammoniakvand
PAH	Tjære
Cyanid	Brugt myremalm
Sulfat	Brugt cyanid
Ammonium	Ammoniakvand

Tabel 2.13 Klassifikation af jordmaterialer efter kornstørrelser. Både de danske og de amerikanske definitioner er givet.

Jordmateriale	Partikelstørrelse dansk system (mm)	Partikelstørrelse amerikansk system (mm)
Ler	< 0,002	< 0,002
Silt	0,002-0,02	0,002-0,05
<u>Sand</u>	0,02-2	0,05-2
Meget fint sand		0,05-0,1
Finsand	0,02-0,2	0,1-0,25
Medium sand		0,25-0,5
Groft sand	0,2-2	0,5-1
Meget groft sand		1-2
<u>Grus</u>	> 2	6-76
Fint grus		6-19
Groft grus		19-76

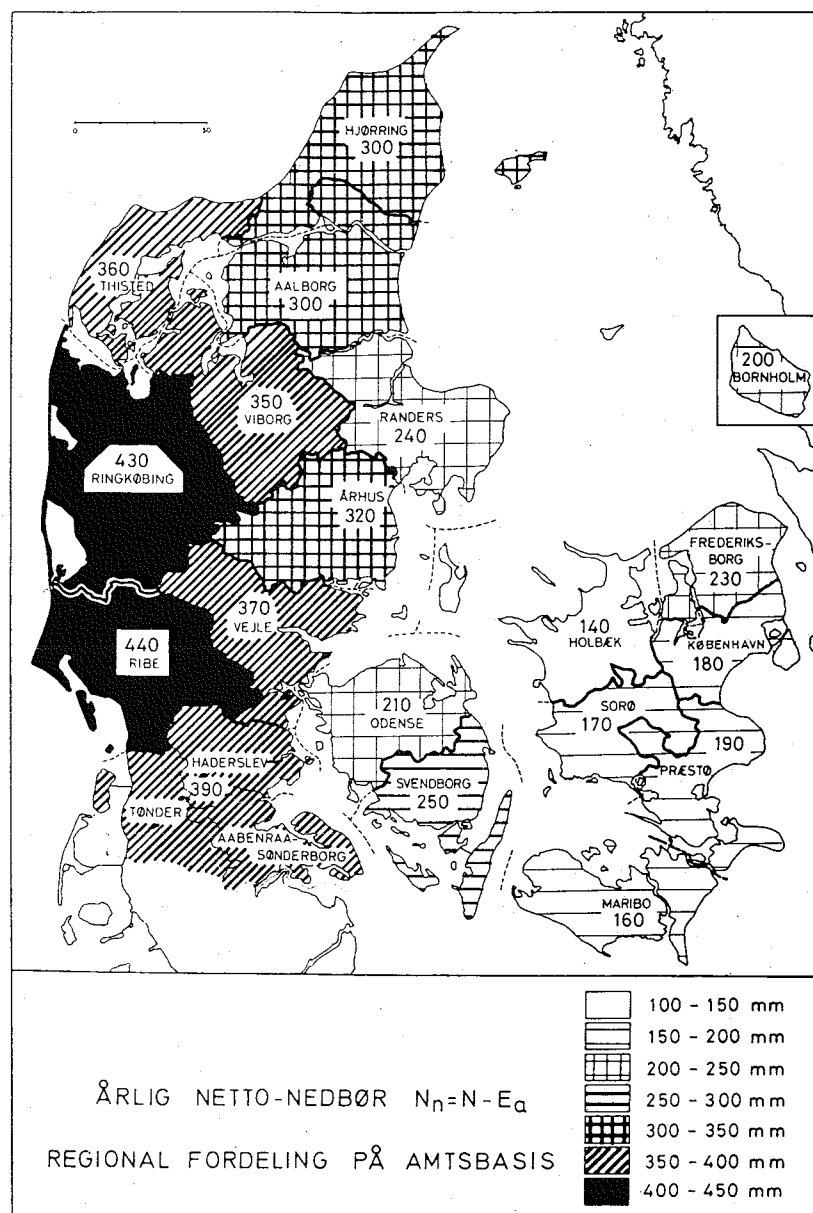
En af måderne er at klassificere jordtypen ud fra dens indhold af jordmaterialer. Dette kan igen gøres på flere måder, idet det kræver at sammenhængen mellem type af jordmateriale og disses kornstørrelser er defineret. Disse definitioner er ikke helt ens fra land til land og fra fagområde til fagområde. Agronomerne, geoteknikerne og geologerne har således hver deres klassifikationssystemer. Her skal gives en oversigt over det amerikanske (defineret af United States Department of Agriculture) og det danske klassificeringssystem.

I tabel 2.13 gives inddelingen af jordmaterialer efter kornstørrelse både efter det danske system og det amerikanske (USDA) system. Ud fra vægtfordelingen af de tre jordfraktioner, sand, silt og ler (idet prøven først lufttørres og sies gennem en 2 mm sigte) kan jordtypen bestemmes.

Figur 2.8 viser både det amerikanske og det danske system i form af trekantsdiagrammer. Dette system giver en rimelig beskrivelse for de fleste overjorde. For alluviale aflejringer, som mange danske akviferer består af, er denne beskrivelse ikke særlig anvendelig, idet de fleste alluviale akvifermaterialer vil ligge indenfor typen "sandjord" eller (amerikanske "sand").

Figur 2.9 viser geologernes og geoteknikernes kornstørrelsesskalaer¹⁷. Denne sammen med kornstørrelsesfordelingskurver (se figur 2.10 for eksempler på kornkurver) giver en bedre beskrivelse af jorden, herunder alluviale akvifermaterialer.

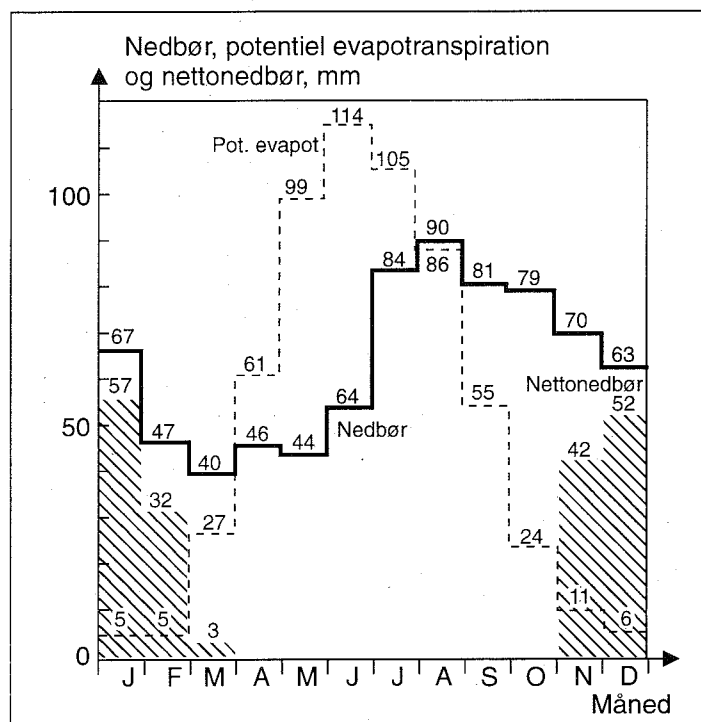
Figur 2.10 giver desuden eksempler på geologiske prøvebeskrivelser.



Figur 2.6
Nettonedbørens gennemsnitlige størrelse i Danmark fordelt på områder.

Tabel 2.14 Typiske porøsiteter for forskellige jordtyper.

Materiale	Porøsitet, ϵ (%)
Silt og ler	50 - 60
Finsand	40 - 50
Medium sand	30 - 40
Groft sand	20 - 35
Grus	20 - 30
Sand og grus blandet	10 - 30
Sandsten	5 - 30
Kalksten, opsprækket	10 - 20
Klippe, opsprækket og forvitret	2 - 10



Figur 2.7

Eksempel på årstidsvariationen i nettonedbør, nedbør og potentiel evapotranspiration.

De forskellige jordtypers porevolumen, og dermed deres evne til at oplagre vand er givet ved den totale porøsitet, ϵ , der er forholdet mellem porevolumenet og totalvolumenet i et givet jordelement. Tabel 2.14 giver typiske porøsiteter for forskellige jordtyper.

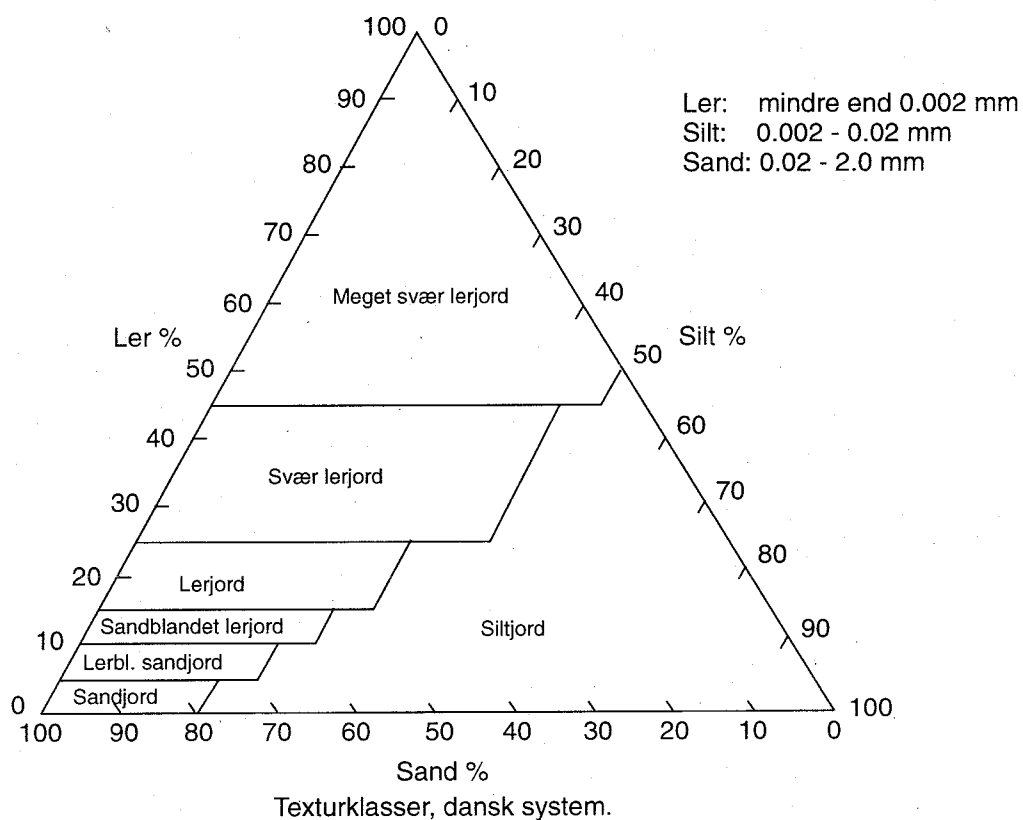
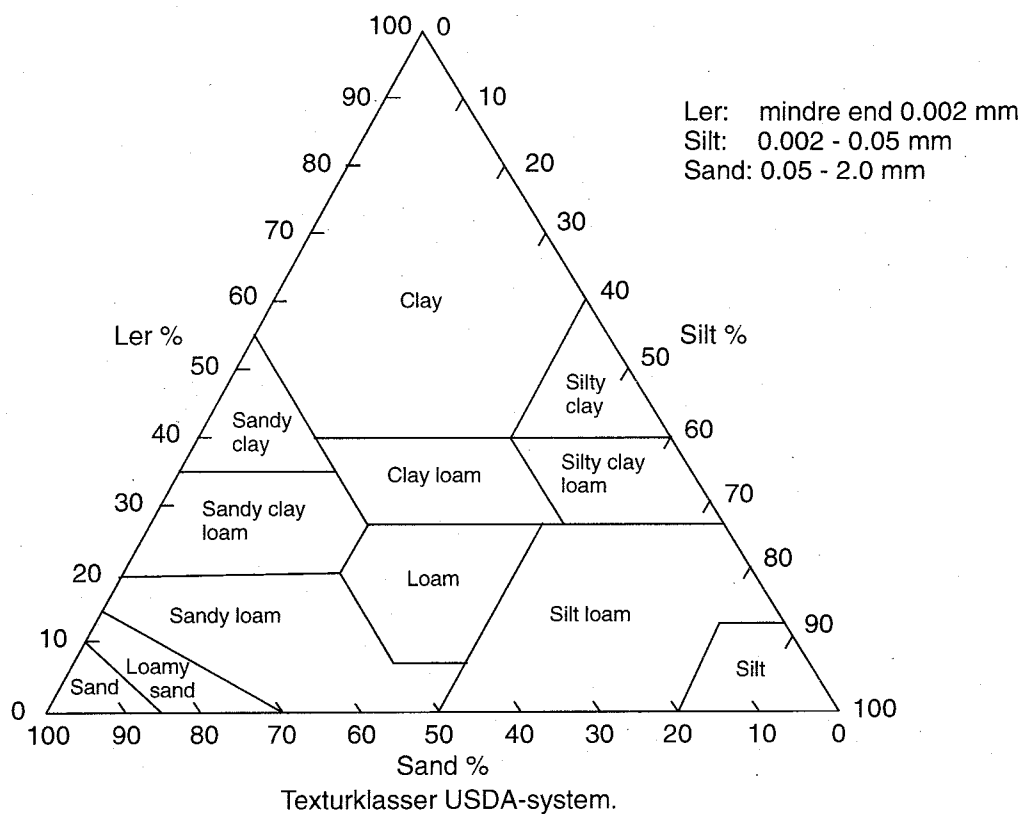
2.3.4 De vandførende lag

Figur 2.11 viser et skematisk snit af vandførende lag. De geologiske forhold bevirker ofte, at en del af grundvandet er indesluttet mellem lavpermeable lerlag. Trykforholdene i grundvandet med frit vandspejl og det indesluttede magasin er ofte forskellige. Det fremgår af højden af vandspejlet i borerigide to grundvandsmagasiner. Det indesluttede magasin kaldes artesiske magasin, såfremt vandspejlet i boringen står over magasinets øverste afgrænsning.

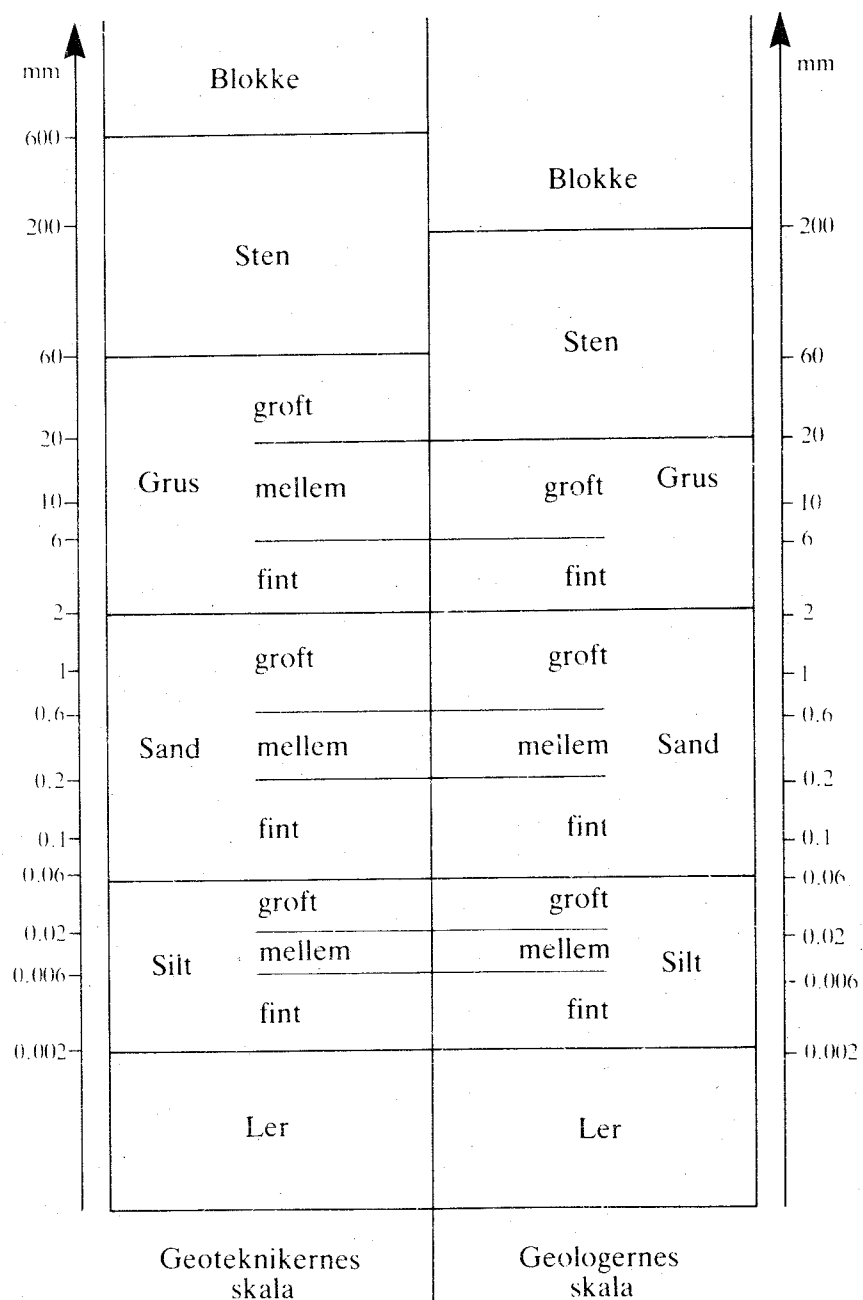
De geologiske lagfølger, som grundvandet bevæger sig igennem, er normalt komplicerede. Dette gælder især i Danmark, der igennem den seneste geologiske historie flere gange har været under isens påvirkning. På figur 2.12 ses 4 typiske geologiske situationer fra Danmark. Mange steder vil de geologiske forhold i grove træk svare til en af de viste situationer.

2.3.5 Advektion, stoftransport med vandet

Forureningsstoffer spredes normalt i jord og grundvand i kraft af at de er opløst i vandet. Stofferne kan dog, som nævnt i afsnit 2.2.3 spredes som frie faser (se kapitel 3 for detaljer).



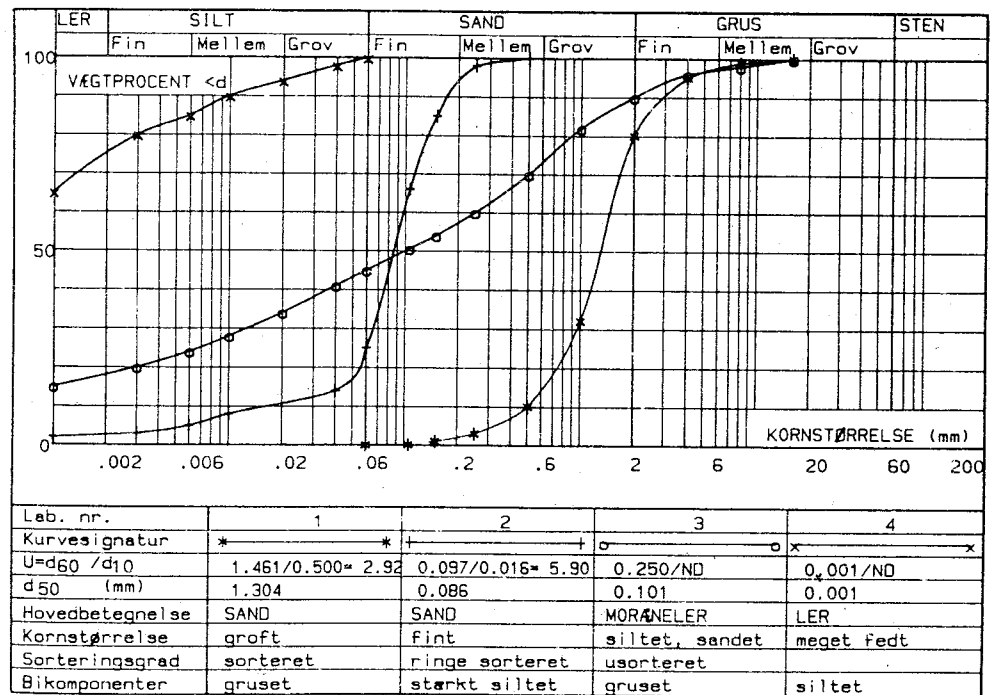
Figur 2.8
Det amerikanske og det danske system til klassifikation af jorde i typer.



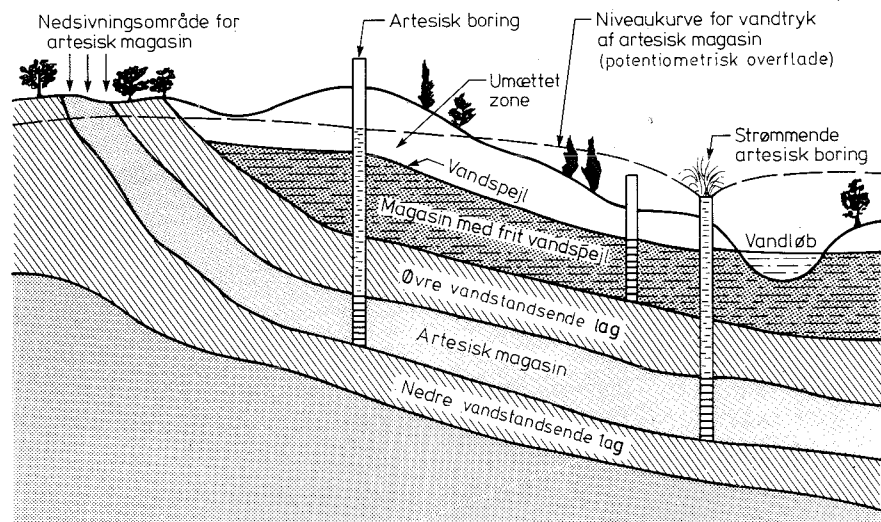
Figur 2.9

Geologernes og geoteknikernes skalaer for inddeling af kornstørrelser¹⁷.

Vandets bevægelse drives primært af tyngdekraften. I den umættede zone er bevægelsen som nævnt i det væsentlige lodret og i den mættede zone groft taget vandret. I figur 2.13 er vist potentialelinier (steder, hvor trykket i grundvandet er ens) og strømmlinier, der viser grundvandets strømningsretning for grundvand i området mellem vandskel og vandløb.



Figur 2.10
Kornstørrelsesfordelingskurver for moræneler, fed ler, og to typer smelte-
vandssand¹⁷.



Figur 2.11
Skematisk snit af vandførende lag: et magasin med frit vandspejl og et artesiske
magasin²².

Betragter man et jordelement (se figur 2.14) er et vandmolekyles vej gennem jorden en zig-zag bevægelse.

Vandets gennemsnitlige lineære hastighed, baseret på et volumen med porøst materiale, er defineret som:

$$v = \frac{Q}{A} \quad 2.2$$

hvor Q er flowet og A det tilsvarende areal.

Den tilsvarende stofflux, kaldet transport ved advektion (eller konvektion) er:

$$J_{adv} = v \cdot C_w \quad 2.3$$

hvor C_w er koncentrationen af stoffet.

En anden hastighed er den gennemsnitlige porevandshastighed, v_p , hvormed vandet bevæger sig i porene. Denne porevandshastighed defineres som:

$$v_p = \frac{v}{\varepsilon} \quad 2.4$$

hvor ε er porøsiteten.

Vandhastigheden bestemmes af den hydrauliske gradient, dvs. grundvands-spejlets hældning, og jordens ledningsevne (permeabilitet):

$$v = -K \cdot \frac{dh}{dx} \quad 2.5$$

hvor

K er den hydrauliske ledningsevne ($m \cdot s^{-1}$)

h er det hydrauliske potentiale (m)

x er længde i strømningsretningen (m)

Ligning 2.5 kaldes Darcy's lov, der gælder for laminar strømning. Vandhastigheden, v , kaldes Darcy-hastigheden. Den hydrauliske ledningsevne i mættet zone, K , er en funktion af jordens og væskens egenskaber:

$$K = \frac{k \cdot \rho_w \cdot g}{\mu} \quad 2.6$$

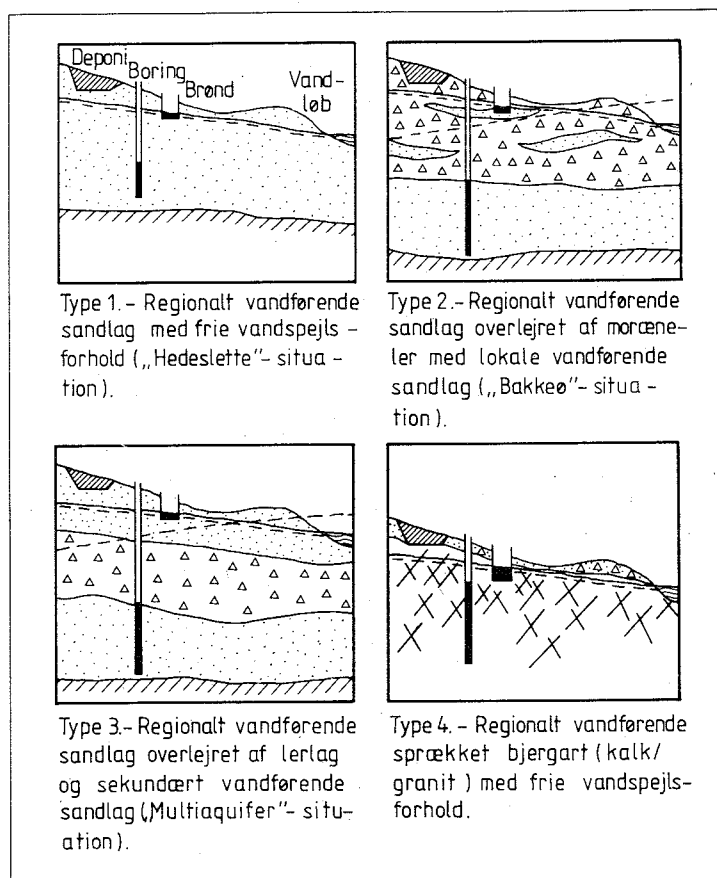
hvor

ρ_w er vandets densitet ($kg \cdot m^{-3}$)

k er den specifikke permeabilitet (m^2)

μ er vandets dynamiske viskositet ($kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$)

Størrelsen af K varierer over flere dekader, som det fremgår af tabel 2.15.

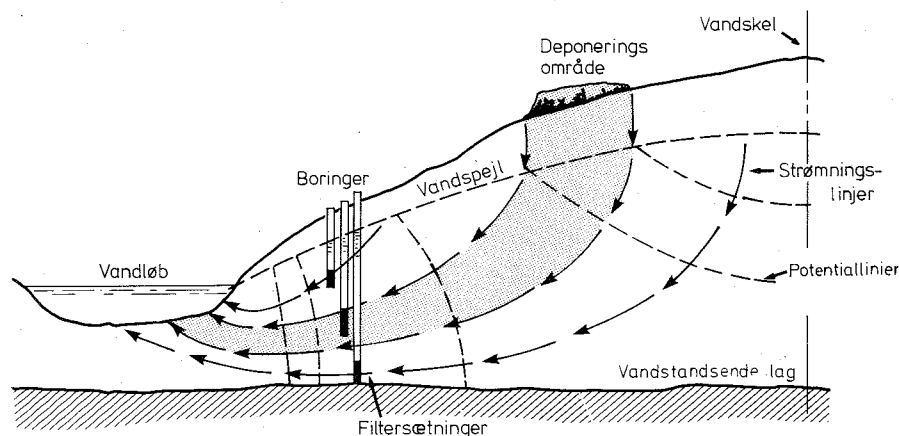


Figur 2.12

Fire udvalgte, typiske hydrogeologiske situationer i Danmark. De stiplede linier angiver trykniveauet i magasinerne.

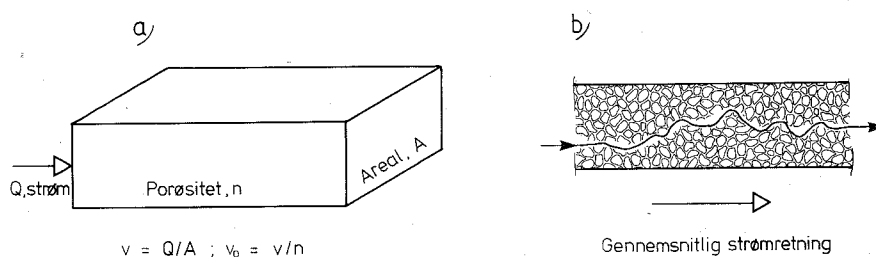
Tabel 2.15 Typiske hydrauliske ledningsevner for forskellige jordarter.

Materiale	Hydraulisk ledningsevne, K ($m\ d^{-1}$)
Lerjorde (overfladelag)	0,001 - 0,2
Dybe lerlag	10^{-8} - 10^{-2}
Sandblandet ler	0,1 - 1
Finsand	1 - 5
Medium sand	5 - 20
Groft sand	20 - 100
Grus	100 - 1000
Sandsten	0,001 - 1
Kalksten	0,01 - 1
Klippe, opsprækket og forvitret	0,001 - 10



Figur 2.13

Illustrationen af forureningsstoffers transport gennem jorden fra et depot til en overfladerecipient²². De sorte dele af de tre viste borer angiver filterstrækninger. Kun den midterste boring påvirkes (se også figur 2.3).



Figur 2.14

a) Definition af den gennemsnitlige strømningshastighed, v (darcy-hastigheden), og den gennemsnitlige porehastighed, v_p . b) Illustration af et vandelements vej gennem det porøse medium²².

Med de almindelige gradienter som findes under danske forhold fås typiske vandhastigheder i den umættede zone på $0,5-2 \text{ m år}^{-1}$, i den mættede zone $10-1000 \text{ m år}^{-1}$.

2.3.6 Stofspredning ved dispersion

I forbindelse med vandets strømning sker der en stofspredning. Her skal skelnes mellem spredning i mikroskopisk og makroskopisk skala, (se afsnit 6.1). Figur 2.15 viser stofspredning i makroskopisk skala på grund af geologiske inhomogeniteter, her pga. åbninger i et lerlag.

Selv i tilsyneladende homogene jordlag er der ofte områder med væsentligt afvigende hydraulisk ledningsevne, f.eks. lag med relativt grove korn eller mikrosprækker, hvori vandhastigheden er stor. Dette kan give anledning til væsentlige fejl i forudsigelsen af stofbevægelsen.

Stofspredningen i inhomogene geologiske lagfølger er langt den væsentligste faktor for dispersion i makroskala. Såfremt man har godt indblik i den geologiske struktur, kan man for praktiske formål se bort fra spredningen i mikroskopisk skala og alene beskrive spredningen gennem advektion i de enkelte lagfølger. Uheldigvis er indsigten i de geologiske forhold ofte så ringe, jf. den tidligere omtalte komplicerede danske geologi, at man må anvende andre fremgangsmåder. Den "klassiske" empiriske fremgangsmåde er at benytte Fick's første lov til beskrivelse af stofspredningen. Stofspredningen beskrives heri således:

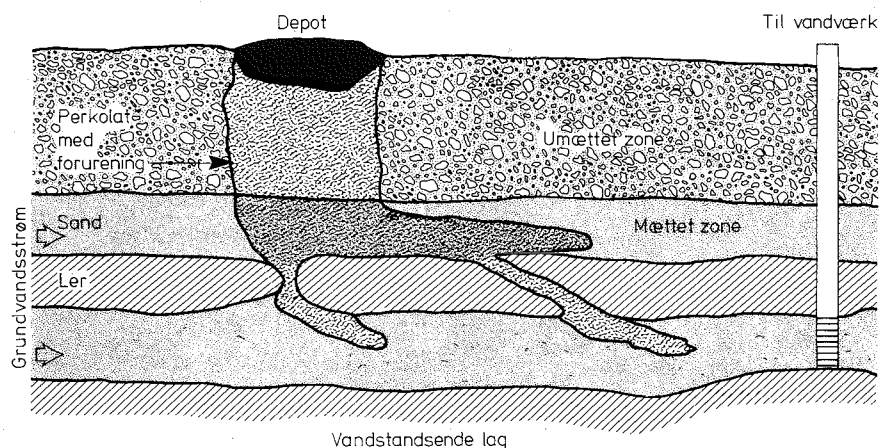
$$J_{\text{disp}} = - \varepsilon \cdot D \cdot \frac{dC_w}{dx} \quad 2.7$$

hvor

J_{disp} er fluxen af stof ($\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$)

D er dispersionskoefficienten ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)

Dispersionsforholdene vil blive yderligere diskuteret i afsnit 6.1.



Figur 2.15
Stofspredning i makroskopisk skala²².

2.4 Grundlæggende ligevægtsreaktioner

Forureningskomponenternes opførsel i jord og grundvand vil være påvirket af en lang række grundlæggende fysisk-kemiske processer, som kendes fra jord- og vandkemien. Det drejer sig om syre-base reaktioner, luft-vand ligevægte, udfældnings- og opløsningsreaktioner, kompleksdannelse i vandfasen, ionbytning samt sorption til partikeloverflader. Disse processer er allerede beskrevet

vet i litteraturen, og kun en summarisk gennemgang af disse processer gives i dette kapitel. Dog gives der en detaljeret gennemgang af sorption af organiske stoffer i kapitel 7 og af tungmetaller i kapitel 8.

2.4.1 Massevirkningsloven

De almene kemiske reaktioner beskrives ofte ved hjælp af massevirkningsloven. Denne bygger på en antagelse af, at en kemisk reaktion er reversibel og består af en fremadrettet reaktion, hvor reaktanter omdannes til produkter, og af en bagudrettet reaktion, hvor produkterne samtidigt omdannes til reaktanter. Da begge reaktioners hastighed er proportional med aktiviteten af det, der omdannes, vil de to halvreaktioner på et tidspunkt udbalancere hinanden og reaktionen vil være i ligevægt. For den generelle reaktion:



opskrives massevirkningsloven som:

$$\frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = K \quad 2.9$$

idet a, b, c og d er antallet af mol, der indgår i reaktionen af henholdsvis stofferne A, B, C og D. K er ligevægtskonstanten eller massevirkningskonstanten og [] angiver stoffernes molære aktivitet (mol L^{-1}). Den molære aktivitet kan estimeres fra den molære koncentration ved at multiplicere med de enkelte stoffers aktivitetskoefficienter. Vedrørende beregning af disse henvises til litteraturen.

Af det ovenstående fremgår det, at ligevægtskonstanten er knyttet til en specifik reaktion, og at en given talværdi for konstanten derfor direkte er knyttet til den måde, som reaktionen er opskrevet på. For de forskellige typer af reaktioner er der visse specielle konventioner som følges, og ligevægtskonstanten gives oftest et specielt navn. Disse forhold fremgår af den følgende gennemgang af de enkelte reaktionstyper.

Ligevægtskonstanter kan for mange reaktioner slås op i tabelværker og lærebøger. Det bør dog siges helt generelt, at konstanterne kan være behæftet med stor usikkerhed og variation. Sidstnævnte kan delvist hænge sammen med at en eksperimentelt bestemt konstant kan afhænge af temperatur samt den matrix, hvori reaktionen forløber, og at der ikke nødvendigvis er korri-geret herfor.

Langt de fleste forureningskomponenter vil indgå i flere samtidige reaktioner og i ligevægtssituationen være underlagt flere massevirkningsudtryk. Lige-vægtsfordelingen kan matematisk beregnes ved et ligningssystem indeholdende alle de relevante massevirkningsligninger samt de tilhørende massebalancer for de indgående stoffer. Der findes en række generelt tilgængelige computerprogrammer (GEOCHEM, PHREEQUE, MINTEQA osv.), hvor ligninger såvel som konstanter forefindes, og som beregner stoffernes fordeling for specificerede konditioner. Sådanne programmer kaldes ofte "computer-specieringsprogrammer". Programmerne er relativt lette at benytte, men det bør huskes, at de opnåede resultater ikke er bedre end de ligninger og konstanter, der ligger til grund for beregningerne, og at det er

brugerens eget ansvar, at alle relevante reaktioner er med og at alle konstanter er de bedste, der eksisterer.

2.4.2 Syre-base reaktioner

Syre-base reaktioner opstilles traditionelt som protonoverførsler, dvs. som dissociation af syre:



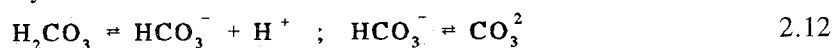
Hvor HA er syren og A den tilhørende base. Massevirkningsudtrykket bliver da:

$$\frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HA}]} = K_a \quad 2.11$$

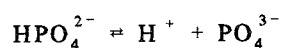
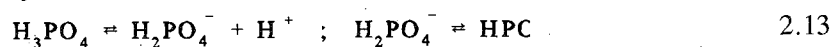
Ligevægtskonstanten kaldes dissociationskonstanten, og indeks a indikerer, at der er tale om en syre-dissociationskonstant (a: acid). Kan syren fraspalte flere protoner tilføjes yderligere 1, 2 osv. som indeks angivende, hvilken fraspaltning, konstanten vedrører.

Syre-base beregningerne vedrører primært de svage syre og baser, idet de stærke syre og baser alle vil være fuldt dissocierede i de fleste miljømæssige sammenhænge. De miljømæssigt vigtigste syre-base reaktioner relaterer sig til:

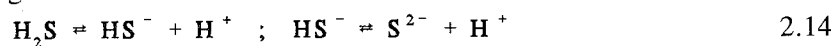
Karbonsyre



Fosforsyre



Hydrogensulfid



Ammonium



og flygtige fede syrer som for eksempel eddikesyre.



Andre kan dog også være relevante. Set fra et "forureningskomponents" synspunkt, for eksempel chlorphenoler, vil dissociation af forureningskomponentens funktionelle grupper have stor betydning for stoffets opførsel i jord og grundvand.

Syre-base reaktionerne er hurtige og ligevægtskonstanterne er veldefinerede. Den negative logaritme til ligevægtskonstanten ($\text{p}K_a$) svarer til den pH-værdi, hvor aktiviteten af syren er lig aktiviteten af basen. Ved lavere pH-værdier er syren dominerende og ved højere pH-værdier er basen dominerende.

Mens pH udtrykker protonaktiviteten i et system, benyttes alkaliniteten og aciditeten til at udtrykke et systems evne til at modstå ændringer med hensyn til protoner henholdsvis hydroxylioner. Alkaliniteten udtrykker systemets evne til at modstå eller optage protoner, mens aciditeten udtrykker evnen til at afspalte protoner eller optage hydroxylioner. Disse kapaciteter bestemmes ved titrering og er komplementære for veldefinerede systemer og den ene kapacitet kan beregnes fra den anden. Til omregning fra proton til hydroxylion er det hensigtsmæssigt at kende relationen:

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_w \quad 2.17$$

hvor K_w er $10^{-14,5}$ ved $10^\circ C$.

2.4.3 Luft-væske ligevægt

Fordelingen af stof mellem luft- og væskefase beskrives traditionelt med Henry's lov, der udtrykker at i ligevægt er et stofs damptryk i gasfasen over en væske (p) proportional med stoffets molbrøk i væskefasen (x) ganget med en stoffs specifik konstant, Henry's konstant H:

$$p = x \cdot H \quad 2.18$$

Dette udtryk gælder for specifikke organiske stoffer i vandige opløsninger, hvor frie organiske faser ikke findes, og for uorganiske stoffer som ilt, methan, kuldioxid, svovlbrinte, ammoniak og lignende.

Henry's konstant har oftest enheden $Pa \cdot m^3 \cdot mol^{-1}$ eller $atm \cdot m^3 \cdot mol^{-1}$ og findes tabellagt for en lang række stoffer. Henry's konstant kan også udtrykkes dimensionsløs, hvorved forholdet mellem koncentrationen i luften (C_a) udtrykkes direkte ved koncentrationen i vandfasen (C_w):

$$C_a = K_H \cdot C_w \quad 2.19$$

Forholdet mellem Henry's konstant, H og den dimensionsløse form af Henry's konstant K_H er:

$$K_H = \frac{H}{R \cdot T} \quad 2.20$$

For stoffer, som ikke har eksperimentelt bestemte værdier af Henry's konstant, kan estimater fås på basis af stoffets mætningskoncentration i luft, $C_{a,i}^*$ og vandopløseligheden, C_w^* :

$$K_H = \frac{C_a^*}{C_w^*} = \frac{p^* \cdot MW}{C_w^* \cdot R \cdot T} \quad 2.21$$

Ovenstående ligninger gælder for ligevægt, men ofte vil overgangen fra den ene fase til den anden være begrænsende. Dette kendes fra procesteknik og beskrives ved hjælp af en masse-overførselsparameter, en luftningskonstant. Denne vil imidlertid være afhængig af overgangsfasens fysiske og eksisterende parametre kan ikke direkte benyttes til at beskrive overgangen mellem luft og vand i en jord. Dette er et emne, der arbejdes med; men endnu foreligger kun meget lidt dokumenteret.

2.4.4 Udfældninger og opløsning

Udfældnings- og opløsningsreaktioner opstilles traditionelt som opløsningsreaktioner, idet z udtrykker ionens ladning:



Massevirkningsudtrykket bliver, idet den faste fases aktivitet konventionsmæssigt er sat til 1:

$$[A^{z_a}]^a \cdot [B^{z_b}]^b = K_{so} \quad 2.23$$

Ligevægtskonstanten kaldes opløslighedsproduktet og betegnes K_{so} for at indicere, at den er opstillet i forhold til opløsningen af stoffet (so: solution/solubility).

Det bemærkes, at det matematiske udtryk for opløsnings- og udfældningsrelationer ikke er en entydig relation mellem, hvad der findes i opløsning, og hvad der findes på fast form, men kun en relation der skal være opfyldt for ionerne i opløsningen, når disse er i ligevægt med den tilhørende faste fase. Den faste fase kan der så være meget eller lidt af til stede i systemet. Kun hvor alle systemets størrelser er kendt fra starten kan mængden af for eksempel udfældet stof beregnes ved ligevægt.

Til vurdering af, om en opløsning er i ligevægt med et givet fast stof, foretages ofte en beregning af opløslighedsindekset (SI: solubility index), der er logaritmen af forholdet mellem ionproduktet af de indgående ioner i opløsningen og det tilsvarende opløselighedsprodukt:

$$SI = \log \left(\frac{IP}{K_{so}} \right) = \log \left(\frac{[A^{z_a}]^a \cdot [B^{z_b}]^b}{K_{so}} \right) \quad 2.24$$

Er der ligevægt mellem den faste fase og opløsningen vil forholdet være 1 og SI lig med 0. Observeres der negative SI-værdier, er opløsningen undermættet i forhold til det undersøgte faste stof (hvilket betyder at stoffet ikke vil fælde ud, og hvis det har været til stede engang, er det nu fuldt opløst). Observeres der positive SI-værdier, er opløsningen tilsyneladende overmættet, hvilket kan skyldes, at ligevægt endnu ikke er opnået eller opløsningen mangler kimer, hvorpå udfældningen kan begynde.

Udfældninger vil kunne forekomme for en lang række uorganiske stoffer, men ofte drejer det sig om karbonater, fosfater, sulfider, hydroxider, som også indgår i syre-base reaktioner. Dette understreger vigtigheden af at vurdere udfældninger og opløsninger i deres rette miljømæssige sammenhæng. Opløselighedsprodukter findes tabellagt med en rimelig grad af nøjagtighed, men reaktionerne kan være meget langsomme (måneder, år), hvilket knytter en hel del usikkerhed til beregningerne.

2.4.5 Kompleksering

Kompleksering i vandfasen opstilles traditionelt som en kompleksdannelsesreaktion:



Massevirkning ligningen bliver:

$$\frac{[AB^{(z_a + z_b)}]}{[A^{z_a}] \cdot [B^{z_b}]} = K_c \quad 2.26$$

Ligevægtskonstanten kaldes stabilitetskonstanten eller komplekseringskonstanten og betegnes oftest K_c (c: complexation). Undertiden kaldes konstanten på engelsk for "formation constant" mindende om, at reaktionen er opstillet som en dannelsesreaktion. Da kompleksering oftest involverer en metalion (M) og en ligand (L), kan massevirkning ligningen også, idet ladningerne negligeres i det generelle udtryk, have form af:



I mange tilfælde, for eksempel hvor tungmetaller kompleksere med uorganiske ligander, vil liganden være til stede i meget højere koncentration end metalionen, og den frie ligand vil tilnærmelsesvist være lig den totale koncentration af ligand ($[L_T]$). Dette betyder, at komplekseringsligevægten kan tilnærmes med udtrykket

$$\frac{[ML]}{[M]} = K_c \cdot [L_T] \quad 2.28$$

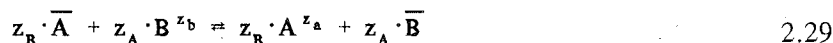
Dette udtryk viser, at forholdet mellem kompleksret metal $[ML]$ og fri metalion $[M]$ er proportionalt med stabilitetskonstanten, K_c og ligandkoncentrationen, L og dermed uafhængig af metalkoncentrationen. Dette forhold er yderst velegnet til hurtige overslagsberegninger.

Kompleksdannelse er meget almindeligt i forurenede miljøer, idet ligandkoncentrationerne er højere her. Relevante ligander er uorganiske saltioner som især chlorid, sulfat, karbonat, hydrogenkarbonat og hydroxylioner, specifikke menneskeskabte kompleksdannere som for eksempel EDTA, samt generelt organisk stof i opløst form (TOC, DOC, COD o.l.). Relevante metalioner er typiske tungmetaller samt især calcium, magnesium, jern og mangan. Natrium og kalium har væsentlig mindre tendens til at forme komplekser.

Stabilitetskonstanter findes tabellagte for uorganiske og specifikke organiske ligander for de fleste kationer, og da reaktionerne er hurtige (sekunder), kan rimeligt præcise beregninger gennemføres. Er der derimod tale om kompleksering med generelt organisk stof indeholdende uspecifikke mængder af fulvus- og humussyre, kan beregninger i dag ikke gennemføres med tilstrækkelig nøjagtighed og en direkte måling af komplekseringsgraden bør om muligt gennemføres.

2.4.6 Ionbytning

Ionbytning er en ladningsmæssig ækvivalent udbytning af ioner mellem vandfasen og den faste matrix, her jorden og akvifermaterialerne. Da jord og akvifermaterialer som regel er negativt ladede er ionbytningen primært en proces af relevans for kationer. Dog kan anionbytning også finde sted omend i væsentligt mindre omfang. Ionbytningen opstilles som regel med udgangspunkt i at ion A sidder på ionbytningskomplekset (de negative pladser på jorden, \bar{A}) og ion B opløst i vandfasen søger at ionbytte med A:



Det tilsvarende massevirkningsudtryk bliver:

$$\left(\frac{\bar{B}}{[B^{z_b}]} \right)^{z_a} \cdot \left(\frac{A^{z_a}}{\bar{A}} \right) = K_{B/A} \quad 2.30$$

Da aktiviteten af ioner siddende på ionbytningskomplekset ikke kan bestemmes teoretisk er der behov for en række tilnærmende betragtninger, men da der er mange mulige kombinationer af aktive kræfter og pakning af ioner ved fladerne, har dette resulteret i en lang række ionbytningsudtryk. Et ofte anvendt udtryk er Gaines-Thomas udtrykket, som ækvivalerer aktiviteten af ionen på ionbytningskomplekset med ækvivalensbrøken, (N), det vil sige den pågældende ions ladningsandel af den totale ionbytningskapacitet på jorden (CEC: Cation Exchange Capacity oftest angiver i traditionel jordbundslære i enheden milliækvivalenter pr. 100 g jord):

$$\left(\frac{N_B}{[B^{z_b}]} \right)^{z_a} \cdot \left(\frac{[A^{z_a}]}{N_A} \right)^{z_b} = K_{B/A} \quad 2.31$$

Ligevægtskonstanten kaldes selektivitetskoefficienten og udtrykker hvor selektivt en ion byttes ind på ionbytningskomplekset på bekostning af en bestemt, anden ion. Selektivitetskoefficienten vil have forskellig enhed afhængig af, om der er tale om en homovalent ionbytning (ioner med ens ladning) eller en heterovalent ionbytning (ioner med forskellig ladning). Kun ved homovalent ionbytning udsiger selektivitetskoefficienten direkte noget om selektiviteten mellem de to pågældende ioner. Ligevægtskonstanten kaldes karakteristisk nok en koefficient, idet parameteren ikke er konstant for alle kombinationer af de to pågældende ioner: I ekstremerne, dvs. hvor der er meget lidt af den ene eller den anden ion, afviger ionbytningen fra den relation, der ligger i ligningsudtrykket.

Ionbytning er en allestedsværende proces i jord og grundvand og har stor betydning for mobiliteten af calcium, magnesium, natrium, kalium, jern (Fe(II)), mangan (Mn(II)) og ammonium. I sure miljøer kan ionbytningen også være væsentlig for aluminium. Ionbytningspladser er tilstede på mineraloverflader, oxider og organisk stof. En del af pladserne er permanente, mens andre er pH-afhængige, og CEC kan også være delvist optaget af protoner (H^+). CEC er af størrelsesorden 2 - 20 mekv. $(100 \text{ g})^{-1}$ i jord og ca. 0,1 til 1 mekv. $(100 \text{ g})^{-1}$ i sandede akvifermaterialer.

Selektivitetskoefficienter findes kun i begrænset omfang og er som regel opstillet med reference til calcium som den fastsiddende ion. Selektivitetskoefficienter byggende på andre ionbytningsudtryk kan i visse tilfælde

omregnes til at gælde også for Gaines-Thomas-udtrykket. Oftest vil calcium og jern udvise den største affinitet for ionbytningspladserne, men da det er kombinationen af selektivitetskoefficient og aktivitet af ionen i væsken, der styrer ionens evne til at konkurrere for ionbytningspladserne, kan det være behæftet med stor usikkerhed at foretage alt for simple betragtninger.

2.4.7 Sorption

Sorption er en fællesbetegnelse for alle de processer, der binder sporstoffer til partikler, og er væsentlig for tungmetaller såvel som for specifikke organiske stoffer. De faste faser, der binder stofferne, er mineraloverflader, oxider og organisk stof. Processer, der bidrager til sorptionen, kan blandt andet være udfældningslignende binding til specifikke pladser, overfladekompleksering, ionbytning samt diffusion og absorption ind i matrixen. På grund af processernes mangfoldighed beskrives sorptionen ikke direkte ved massevirkningsligninger, men ved hjælp af sorptions-isothermer udtrykkende sammenhængen mellem stof sorberet og stof opløst i væsken. Flere ligninger eksisterer, men mest almindelige er Langmuir-isothermen, Freundlich-isothermen og den lineære isotherm, hvis hædningskoefficient kaldes distributionskoefficienten: Disse er nærmere omtalt i kapitel 8. Det skal understreges, at et datasæts overensstemmelse med en given isotherm ikke udsiger noget fundamentalt om den bagvedliggende proces, selv om dette ofte hævdes. Sorptionsisothermer bør derfor primært opfattes som empiriske relationer,

der giver sammenhørende værdier for sorberet og opløst aktivitet. Dette betyder, at isothermens matematik er sekundær, hvis ellers den beskriver datamaterialet passende, men at det er væsentligt, at isothermen er bestemt for et koncentrationsområde og en matrix, som er relevant for den pågældende problemstilling.

For både metaller og specifikke organiske stoffer er isothermen tilnærmelsesvis lineær ved miljømæssigt relevante koncentrationer og en fordelingskoefficient vil i langt de fleste tilfælde være tilstrækkelig til at beskrive fordelingen og mobiliteten af stoffet. Fordelingskoefficienten, også kaldet distributionskoefficienten, (K_d) er forholdet mellem koncentrationen af stoffet sorberet (C_s) og aktiviteten i væskefasen (C_w) og har enheden $L \text{ kg}^{-1}$:

$$K_d = \frac{C_s}{C_w} \quad 2.33$$

Fordelingskoefficienten udtrykker en ligevægtsfordeling, som for tungmetaller kan antages hurtigt at indstille sig (timer, dage). For specifikke organiske stoffer er kinetikken meget mere variabel og indstilling af ligevægt kan variere fra timer til flere uger. Problemstillingen og dens tidsskala, må i det enkelte tilfælde afgøre om ligevægtsbetragtning kan anlægges, eller en egentlig kinetisk betragtning må gennemføres (se kapitel 7).

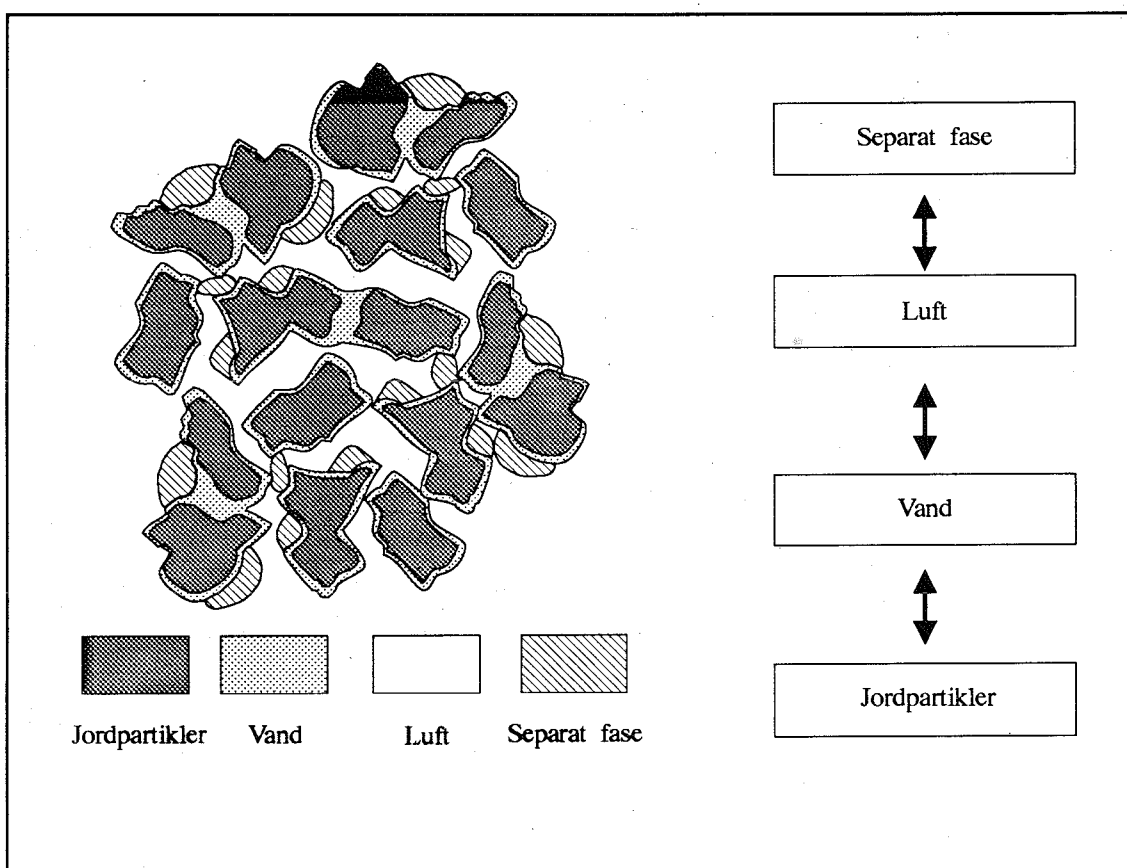
Fordelingskoefficienten kan som vist i box 2.3 direkte relateres til den relative vandringshastighed af stofferne. Det bemærkes, at denne betragtning antager, at stofferne opfører sig uafhængigt af hinanden, at sorptionen er fuld reversibel og at den faste matrix ikke har en øvre kapacitet for sin evne til at sorbere.

Sorption af specifikke organiske stoffer er beskrevet i detaljer i kapitel 7, mens tungmetaller er beskrevet i detaljer i kapitel 8. I disse kapitler gives der også anvisning på hvorledes sorptionen kvantificeres.

2.5 Fasefordeling for organiske stoffer

Som beskrevet i introduktionen til dette kapitel og vist i figur 2.1 vil en forurening, efter den er nedsivet til undergrunden, deltage i faseovergange, så man må tage hensyn til at stoffet efter noget tid er til stede i flere faser. I umættet jord kan organiske stoffer forekomme i 4 forskellige fysiske tilstandsformer, eller faser. Stofferne kan dels forekomme som separat fase af organiske stof, dels på dampform i poreluften (gasfasen), dels opløst i porevandet (vandfase), samt sorberet til jordens faste partikler. På figur 2.16 er strukturen af en umættet jord skitseret, med fordeling af faste partikler, porevand, poreluft og den separate fase af organisk stof. Er den separate fase sammensat af flere organiske stoffer i blanding (som tilfældet er for olie) kan den konkrete sammensætning have indflydelse på stoffordelingen (se kapitel 5).

Fordelingen af stof mellem de enkelte faser udtrykkes ofte ved koncentrationen af stof i den enkelte fase, f.eks. som mg stof pr. volumen af den pågældende fase. Totalkoncentrationen af det enkelte stof i jorden kan udtrykkes ved¹⁸:



Figur 2.16

Skitse af jord med fordeling mellem faste partikler, porevand, poreluft og frit stof i umættet jord¹⁸.

$$C_T = \rho_b \cdot C_s + \varepsilon_w \cdot C_w + \varepsilon_a \cdot C_a + \varepsilon_i \cdot C_i \quad 2.34$$

hvor

C_T er totalkoncentrationen af stof i jorden (mg (L total volumen jord)⁻¹)

ρ_b er rumvægten af jorden (bulk density) (kg L⁻¹)

C_s er koncentrationen af stof sorberet til jordpartiklerne (mg kg⁻¹)

ε_w er det volumetriske indhold af vand (vandfyldte porøsitet) (L vand (L total volumen)⁻¹)

C_w er koncentrationen af stof i porevandet (mg (L porevand)⁻¹)

ε_a er det volumetriske indhold af poreluft (luftfyldte porøsitet) (L poreluft (L total volumen)⁻¹)

C_a er koncentrationen af stof i poreluften (mg (L poreluft)⁻¹)

ε_i er det volumetriske indhold af separat fase (1 separat fase (L total volumen)⁻¹)

C_i er koncentrationen af stof i den separate fase (mg (L separatfase)⁻¹).

Jordens indhold af organiske stoffer angives ofte som mængden af stof pr. kg tør jord, C_m (mg kg⁻¹). Hvis analysen er udført optimalt, således at stoffer i poreluften og porevandet er medtaget, kan totalanalysen udtrykkes ved:

$$C_T = \rho_b \cdot C_m \quad 2.35$$

I det følgende, som beskriver fordelingen af stof mellem faserne under forskellige forhold, forudsættes at fordelingen mellem de enkelte faser er lokalt i ligevægt, og at aktivitetskoefficienten er 1. Det sidste betyder f.eks. at det enkelte stofs opløselighed i porevandet er uafhængig af forekomsten af andre organiske stoffer (afvigelser fra denne forudsætning er netop behandlet i afsnit 5.6).

2.5.1 Koncentrationer ved forekomst af en separat fase

I det tilfælde, hvor der er en separat fase af stof i jorden, vil koncentrationen i de tre andre faser være konstante (under forudsætningen om ligevægt). Koncentrationen i vand- og gasfasen vil være lig med mætningskoncentrationen for det enkelte stof. I kapitel 3 er angivet metoder til beregning af opløseligheden af organiske stoffer, selv hvor den separate fase er sammensat af flere stoffer i blanding. Koncentration i gasfasen vil herefter kunne beregnes ud fra Henry's lov som angivet i afsnit 2.4.3. Så længe der forekommer en separat fase i jorden, vil koncentrationen af stoffet alene afhænge af sammensætningen af den separate fase (og temperaturen eftersom at Henrys konstant er temperaturafhængig jf. afsnit 4.1.3).

2.5.2 Koncentrationer uden forekomst af separat fase

I de tilfælde, hvor koncentrationen af flygtige stoffer i jorden er så lav, at der ikke forekommer en separat fase af disse stoffer, kan fordelingen af stoffet beregnes ud fra formel 2.34. Dette forudsætter at koncentrationen i porevandet og i den sorberede fase kan udtrykkes ved koncentrationen i poreluften. Hvis således Henrys lov, ligning 2.8, samt den lineære sorptionssammenhæng, ligning 2.33, forudsættes gældende, kan C_s og C_w substitueres med C_a hvorved der fås en sammenhæng mellem totalkoncentration, C_T og C_a :

$$C_a = \frac{1}{R_a} \cdot C_T \quad 2.36$$

hvor

$$R_a = \frac{\rho_b K_d}{K_H} + \frac{\varepsilon_w}{K_H} + \varepsilon_a \quad 2.37$$

hvor K_H er den dimensionsløse Henrys konstant (se afsnit 2.4.3).

I kapitel 4 arbejdes der videre med en mere dynamisk beskrivelse af afdampning og transport af flygtige stoffer.

2.6 Redox-konceptet

Redoxprocesser er elektron-overførsler mellem to stoffer og er nogle af de vigtigste processer i forbindelse med jord- og grundvandsforurening. Ofte opskrives processen via to halvreaktioner som:



Der kan samles til:



Fra halvreaktionerne og de tilhørende massevirkningsudtryk kan redox-potentialet udtrykkes ved det pågældende redoxpars standardpotentiale (eller normalpotentiale) E_H^0 og forholdet mellem oxiderede og reducerede speciers aktivitet i form af Nernsts ligning:

$$E_H = E_H^0 + \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \log \frac{[\text{ox.}]}{[\text{red.}]} \quad 2.41$$

eller

$$p_e = p_e^0 + \frac{1}{n} \cdot \log \frac{[\text{ox.}]}{[\text{red.}]} \quad 2.42$$

idet

$$E_H = \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{F} \cdot p_e \quad \text{og} \quad p_e = -\log[e^-] \quad 2.43$$

Her er F lig Faradays konstant, R er Gaskonstanten, T er absolut temperatur og n antallet af elektroner, der indgår i processen.

Under antagelse af redox-ligevægt og en pH-værdi på 7 kan der optegnes en redoxstige med de vigtigste uorganiske og organiske redoxpar se figur 2.17. Redoxstigen kan benyttes til at vurdere, hvilke stoffer i en blanding, der er i uligevægt med hinanden, og som dermed potentielt kan reagere med hinanden, samt den teoretiske rækkefølge for stoffernes indbyrdes reaktion. F.eks. ved et redoxpotentiale omkring Mn(IV)-Mn(II) omslaget (afbildet som MnO_2 - MnCO_3) vil organisk stof eller hydrogensulfid kunne reagere med ilt, nitrat

og Mn(IV), men ikke med Fe(III) (afbildet som FeOOH). Først når redoxpotentiallet falder yderligere vil Fe(III) blive reduceret. Er der ikke tilstrækkelig kapacitet af ilt, nitrat og Mn(IV) i systemet til at oxidere organisk stof og hydrogensulfid vil redoxpotentiallet imidlertid også falde og reduktionen af Fe(III) vil påbegyndes.

Ovenstående betragtninger bygger alle på antagelse af ligevægt, men desværre er denne antagelse langt fra altid opfyldt i sammenhæng med jord- og grundvandsforurening. Dette betyder, at redoxpotentiallet, som relativt let kan måles, ikke kan benyttes til en særlig nøjagtig vurdering af miljøets redoxstatus. I vurderingen af forureningskomponenters opførsel i miljøet, både hvad angår organiske og uorganiske stoffer, er det imidlertid vigtigt at vurdere hvilke redoxmiljøer der er til stede, og evt. også hvor lang opholdstid, stofferne har i det enkelte redoxmiljø. Dette kan evt. gøres ved at vurdere vandkemien, sedimentkemien eller måle aktuelle redoxrater.

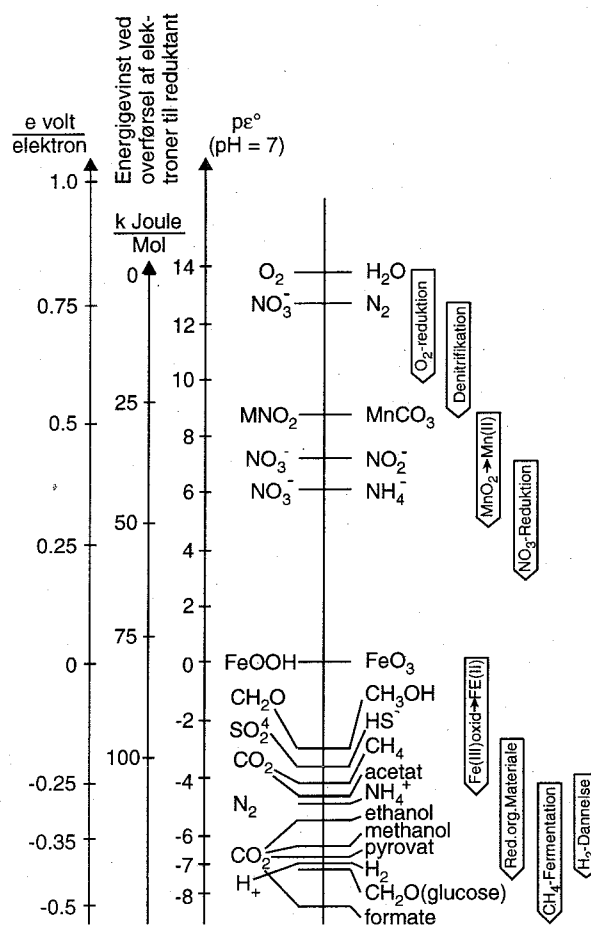
I vurderingen af forureningsfaners udbredelse eller ved vurderingen af mulighederne for at ændre på givne redoxforhold i forbindelse med oprensning, er det væsentligt også at kvantificere de indgående redox-kapaciteter. Her spiller sedimentet eller jorden en særlig væsentlig rolle. I tabel 2.16 er opgjort det teoretiske indhold af oxidationsækvivalenter og reduktionsækvivalenter i 1 m³ akvifer (dvs. sediment og grundvand). I beregningen af oxidationsækvivalenterne antages det, at alle elektronacceptorer reduceres til deres mest reducerede former og at organisk stof ikke i væsentligt omfang reduceres. Det ses her, at jern og mangan er de væsentligste buffere over for reduceret stof. Det skal dog tilføjes, at de væsentligste mængder oxidationskapacitet, knyttet til jern og mangan, er bundet til sedimentet og måske reagerer langsomt, samt at de opløste ækvivalenter knyttet til ilt, nitrat og sulfat alle er fornybare, idet de kan tilføres ved diffusion eller opblanding fra omgivelserne. Reduktionskapaciteten ses især at være knyttet til organisk stof.

Oxidationskapaciteten (OXC) og reduktionskapaciteten (RDC) kan teoretisk beregnes ud fra nedenstående ligninger:

$$\text{OXC} = 4[\text{O}_2] + 5[\text{NO}_3^-] + [\text{Fe(III)}] + 2[\text{Mn(IV)}] + 8[\text{SO}_4^{2-}] + 4[\text{TOC}] \quad 2.44$$

$$\text{RDC} = 4[\text{TOC}] + 8[\text{CH}_4] + 8[\text{NH}_4^+] + 8[\text{S(-II)}] + 7[\text{S(-I)}] + [\text{Fe(II)}] + 2[\text{Mn(II)}] \quad 2.45$$

Det er her tilnærmelsesvist antaget, at organisk stof, som det er til stede naturligt i en jord eller akvifersediment, ikke reduceres tilstrækkeligt hurtigt til at være af betydning for oxidationskapaciteten, samt at det organiske stof, der indgår i reduktionskapaciteten forefindes under reducerede forhold og derfor i fuldt omfang bidrager til reduktionskapaciteten. Det skal dog understreges, at disse betragtninger ved det organiske stof bygger mere på skøn end på videnskabeligt dokumenterede undersøgelser.



Figur 2.17
Redox-stige for muligt relevante redox-par

Jernforbindelserne, der indgår i ovenstående ligninger, er mangeartede, har stærkt varierende reaktivitet og lader sig vanskeligt bestemme enkeltvist. Blandt andet af denne grund kan det være attraktivt at benytte metoder til direkte måling af oxidations- og reduktionskapacitet. Oxidationskapaciteten kan bestemmes ved at måle sedimentets evne til at oxidere reduceret titanium (Ti(III)) og reduktionskapaciteten kan bestemmes ved at måle sedimentets evne til at reducere oxideret krom (Cr(VI))¹⁹. Figur 2.18 viser resultatet af disse målemetoder anvendt på ca. 60 sedimentprøver udtaget langs en strømlinje i forureningsfanen ved Vejen losseplads. Tæt ved lossepladsen er der stærkt reducerende forhold med methanogene og sulfat-reducerende forhold og høje reduktionskapaciteter bundet til sedimentet (primært i form af organisk stof og pyrit) samt mangel på oxidationskapacitet.

Over en periode på ca. 15 år er alt oxideret jern på sedimentet blevet reduceret af perkolatforureningen fra lossepladsen. Længere ude i fanen stiger redox-niveauet og en sekvens af redoxzoner følger: jern-reduktion, nitrat-reduktion og aerobe forhold. Mangan-reduktionen kunne ikke identificeres separat i dette tilfælde, men er set ved Grindsted losseplads. Ved de højere redox-niveauer er sedimentets reduktionskapacitet lavere og oxidationskapaciteten stigende. De to parametres overlap viser, at ved mellemliggende

Tabel 2.16 Estimerede koncentrationer af oxiderede specier i uforurenede akviferer og reducerede specier i stærkt anaerobe dele af forureningsfanerne ved hhv. Vejen og Grindsted lossepladser.

Oxiderede specier i uforurenede akvifer	Vejen		Grindsted øvre del		Grindsted nedre del	
	Konc. (mol m ⁻³)	OXC (eq m ⁻³)	Konc. (mol m ⁻³)	OXC (eq m ⁻³)	Konc. (mol m ⁻³)	OXC (eq m ⁻³)
O ₂	0,11	0,44	0,11	0,44	0,05	0,2
NO ₃ ⁻	0,38	1,9	0,05	0,25	0,05	0,25
Mn(IV) oxider	2	4	1	2	0,2	0,4
Fe(III) oxider	57	57	30	30	2	2
SO ₄ ²⁻	0,15	1,2	0,08	0,6	0,08	0,6
Beregnet OXC af uforurenede akvifer		65		33		3,4
Reducerede species i den mest reducerede del af fanen.	Vejen		Grindsted øvre del		Grindsted nedre del	
	Konc. (mol m ⁻³)	RDC (eq m ⁻³)	Konc. (mol m ⁻³)	RDC (eq m ⁻³)	Konc. (mol m ⁻³)	RDC (eq m ⁻³)
Fast organisk kulstof	130	520	60	240	20	80
Opløst organisk kulstof	10	40	1	4	2,5	10
Fast reduceret S	24	336	1	14	0,05	0,7
Fast residual Fe(II)	25	25	30	30	2	2
Ionbyttbar NH ₄ ⁺	3,2	25	1,6	12	0,8	6
Opløst NH ₄ ⁺	4,6	36	1,4	11	2,5	20
Opløst CH ₄	0,1	0,8	0,35	3	0,7	6
Beregnet RDC for den mest reducerede zone		983		314		125

redoxniveauer kan man have både reduktions- og oxidationskapacitet knyttet til sedimentet. Dette kan teoretisk forekomme, men kan også være et udtryk for - især de jernrelaterede - redoxprocessers reaktionstræghed.

Betydningen af oxidationskapacitet og reduktionskapacitet kan illustreres af fig 2.19.

For det samme reducerede input (f.eks. lossepladsperskolat, der siver ned i grundvandet) bliver den reducerede fane meget større i en akvifer med lille oxidationskapacitet end i en akvifer med stor oxidationskapacitet. Størrelsen er ikke ligefrem proportional med oxidationskapaciteten, da en stor fane på et tidspunkt får en udstrækning, hvor overgangszonen til det omkringliggende grundvand bliver så stor, at ind-diffusion af opløste oxidationsmidler (ilt og nitrat og måske sulfat) bliver en væsentlig tilførsel af oxidationskapacitet. Analogt hermed skal der i en forurenede akvifer med høj reduktionskapacitet tilføres en masse iltningækvivalenter (f.eks. i form af ilt opløst i noget injektionsvand) før redoxniveauet stiger i hele det forurenede område. Redoxforhold og kapaciteter er således vigtige størrelser og udgør den kemiske ramme for forståelse af forureningskomponenternes opførsel og for vurderingen af mulighederne for oprensning.

2.7 Nedbrydning

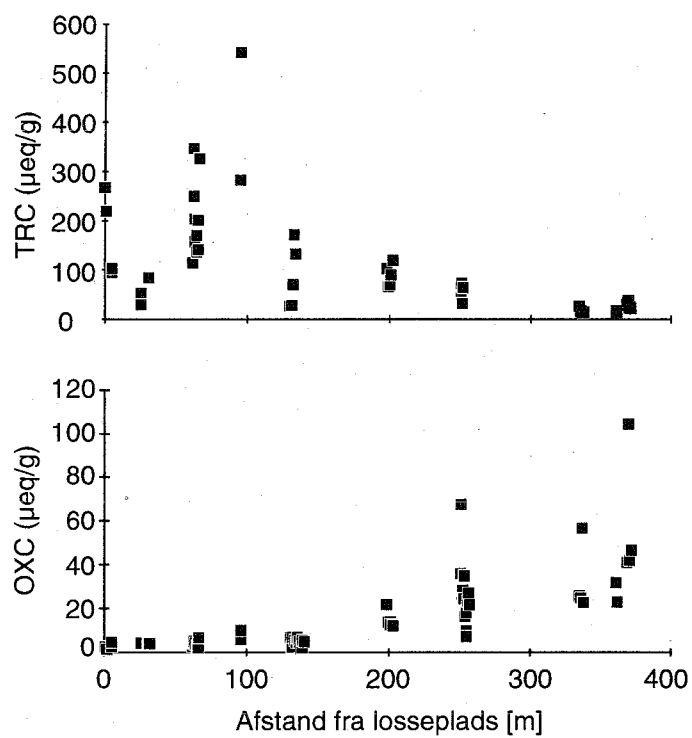
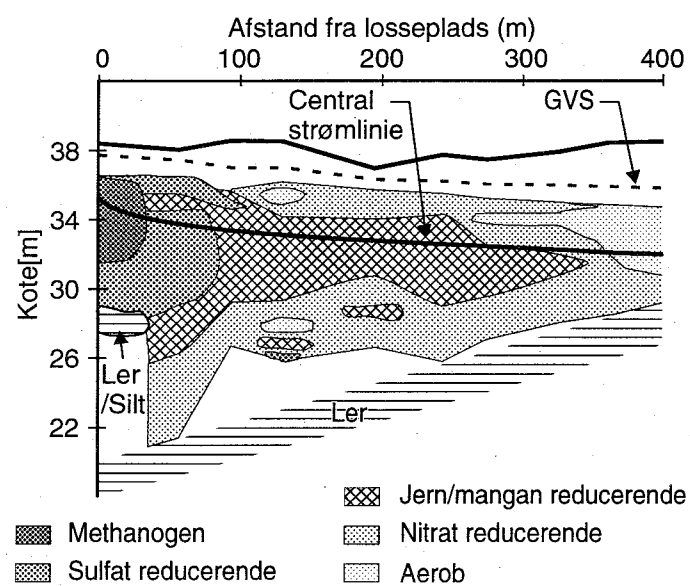
Nedbrydning er en af de allervigtigste processer i forbindelse med jord- og grundvandsforurening, idet det er den eneste proces, der leder til stoffjernelse uden "blot" at overføre stofferne til en anden fase. Det er dog vigtigt at erkende, at stoffjernelse er en omdannelse af et stof til et andet stof, og ud fra en forureningsmæssig synsvinkel bør man vurdere en stoffjernelse via dannede mellemprodukter til komplet mineralisering til kuldioxid og vand (eller hvad nu de stabile nedbrydningsprodukter er i det givne miljø).

Nedbrydningsprocesser er, bortset fra fermentativ omdannelse af organisk stof, redox processer (det vil sige elektron-overførsler) involverende eksterne elektronacceptorer eller, populært sagt iltningsemidler i form af ilt, nitrat, mangan(IV), jern(III), sulfat eller kuldioxid. Nedbrydningsprocessen vil derfor afhænge af redoxmiljøet, dvs. af hvilke iltningsemidler der er til stede. Traditionelt betragtes nedbrydningen ud fra elektron-donorens synsvinkel (f.eks. et organisk stof), men det bør naturligvis huskes, at elektronacceptoren også omdannes, (se iverigt forrige afsnit).

Nedbrydning kan ske som mikrobiologiske processer, som abiotiske processer eller som kombinationer heraf. Langt oftest er nedbrydningen dog mikrobiel. Mikrobielle populationer findes i stort set alle jord- og grundvandsmiljøer, men dette betyder ikke nødvendigvis at alle stoffer er nedbrydelige. Et stofs nedbrydelighed vil afhænge af både stofspecifikke forhold og lokale konditioner:

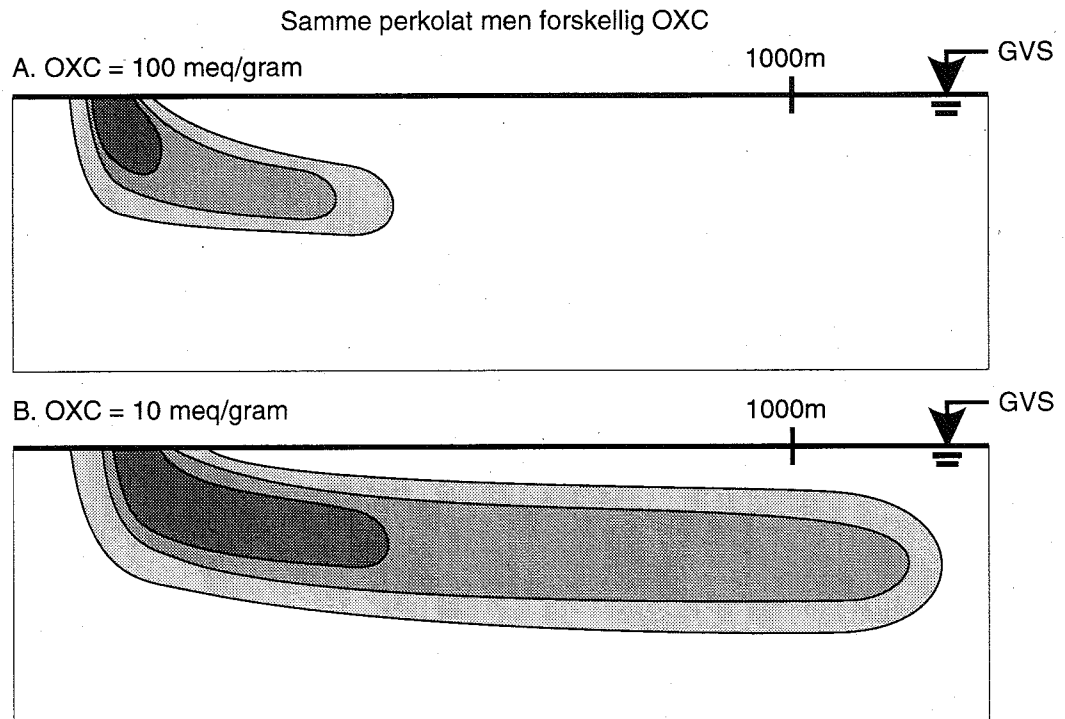
- stoffets konstitutive formel (hvilket stof drejer det sig om)
- redox-forholdene på stedet (hvilke processer er termodynamisk fordelagtige det pågældende sted)
- tilstedeværelse af andre substrater (hvilket er en fordel hvis der er tale om en co-metabolistisk proces, men en ulempe hvis den mikrobielle population foretrækker andre substrater (diauxi))
- tilstedeværelse af toksiske stoffer, der hæmmer den mikrobielle population
- stoffets tilgængelighed (tilgængeligheden er størst hvis stoffet findes opløst i vandfasen. Modsat vil stoffer til stede som frie faser og stærkt sorberede stoffer have mindre tilgængelighed)
- den mikrobielle adaptation (f.eks. i form af induktion af enzym dannelsen, vækst af bakterier med den relevante enzymdannelse, udvikling af cellemembranen til beskyttelse mod toksiske stoffer)

Ud fra en miljømæssig synsvinkel er ikke kun et stofs nedbrydelighed i et givet miljø, men også nedbrydningshastighed af interesse. En række forskellige udtryk findes til beskrivelse af nedbrydningshastigheden eller nedbrydningsraten, men ofte foretrækkes simple udtryk som 0.- og 1.-ordens udtryk, da lokale parameterværdier kun kendes i begrænset omfang. En detaljeret gennemgang af nedbrydningen gives i kapitel 9.



Figur 2.18

Redoxzoner ved Vejen losseplads beskrevet på baggrund af grundvandskemi-
en, samt tilhørende målte oxidations- og reduktionskapaciteter



Figur 2.19

Skitse af forureningsfanens afhængighed af akviferens oxidationskapacitet.

2.8 Simpel transportbeskrivelse

2.8.1 Introduktion

I konkrete praktiske undersøgelser står man ofte overfor kvantitativt at skulle beskrive nogle stoffers opførsel i undergrunden, og vil derfor i den sammenhæng have behov for en samlet kvantitativ beskrivelse af stoffets transport, eller med andre ord en matematisk model, der beskriver denne transport. En sådan model vil baseres på en matematisk beskrivelse af alle de indgående processer. I box 2.1 er de grundlæggende matematiske ligninger opstillet. Som det ses består beskrivelsen af en stoftransportligning (øverst), samt en ligning der beskriver vandtransporten (Darcys ligning - nederst).

Løsning af ligningssystemet som beskrevet i box 2.1 kan gøres på mange måder. En måde at gøre det på er at forsøge at beskrive transporten så "naturlig" som muligt, dvs. løse ligningssystemet i 3 dimensioner, samt at give detaljeret beskrivelse af de lokale hydrogeologiske, geokemiske og mikrobielle forhold. Dette indebærer ofte at vandets strømning og dets variationer i tid og sted må løses selvstændigt via en vandbalance (indeholdende Darcys lov). Disse værdier for vandstrømning benyttes dernæst som input til løsning af stoftransportligningen. En sådan indgang til problemet kræver store regnekraftige computere. Det største problem med den ovennævnte modeltype er, udover store krav til computerens regnekraft, at der også stilles store datakrav. Dette kan på visse områder (ved stor økonomisk indsats) honoreres. En detaljeret beskrivelse af de geologiske lagfølger i området og disse lags hydrauliske ledningsevne kan opnås, således at vandets strømning kan beskrives relativt indgående. Hvis modellen skal benyttes til

vurdering af stoffer, der både tilbageholdes og nedbrydes, må modellen selvfølgelig også beskrive disse processer indgående. Dette kan ofte være yderst vanskeligt at opnå. Det betyder, at selvom vandets strømning er beskrevet ganske detaljeret, vil modelleringsresultatet stadig være usikkert (en kæde er ikke stærkere end det svageste led).

Et alternativ til numeriske computermodeller er simple analytiske modeller, hvor naturen beskrives under meget forsimplede forhold normalt enten i én eller to dimensioner. Selvom forholdene er forsimplede fås ofte ganske komplekse matematiske ligninger (se senere), som med fordel løses vha. computere (evt. vha. regnearksprogrammer).

2.8.2 Én-dimensionel beskrivelse -generel løsning

Stoftransportligningen beskrives og benyttes ofte i en én-dimensional udgave, hvor muligheden for at løse ligningen analytisk er større. Samtidig benyttes her følgende forsimplende forudsætninger²⁰:

A. De eneste kemiske reaktioner der betragtes er sorption og nedbrydning. Sorptionen beskrives vha. en lineær sorptionsisotherm (se afsnit 2.4.7):

$$R_k = -\frac{\rho_b}{\varepsilon} \frac{\partial C_s}{\partial t} \quad 2.46$$

hvor

$$C_s = K_d C \quad 2.47$$

Boks 2.1 den generelle stoftransportligning.

$$\frac{\partial}{\partial x_i} (D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j}) - \frac{\partial}{\partial x_i} (v_{pi} C) - \frac{C^i W^*}{\varepsilon} + \sum_{k=1}^N R_k = \frac{\partial C}{\partial t}$$

hvor

$$v_{pi} = \frac{-K_{ij} \cdot \partial h}{\varepsilon \partial x_j}$$

og

- C = opløst stof koncentration
- v_{pi} = porevandshastighed i i'te retning
- D_{ij} = dispersionskoefficient-tensor
- C^i = opløst stofkoncentration i kilde eller drænvæske
- W^* = flowraten pr. enhedsvolumen gældende for kilden/drænet
- ε = effektiv porøsitet
- h = hydraulisk trykhøjde
- K_{ij} = hydraulisk ledningsevne-tensor
- R_k = stofproduktionsrate for reaktion k udaf N forskellige reaktioner
- x_i = koordinat

Nedbrydningen beskrives som en 1. ordens nedbrydning af både opløst og sorberet stof med nedbrydningskonstanten k_1 :

$$R_k = -k_1 \left(C + \frac{\rho_b C_s}{\varepsilon} \right) \quad 2.48$$

B. Dispersionskoefficienten og hastigheden er uafhængig af tid og sted. Strømningen foregår i et isotropt porøst medium af uendelig udstrækning. Hastigheden er parallel med x-koordinaten.

C. Der injiceres et stof i den ene ende i en periode af varighed t_0 . Indløbskoncentration aftager eksponentielt med tiden. Den resulterende stoftransportligning kan ses i box 2.2a, som også viser de valgte randbetingelser.

Løsningen ser kompliceret ud. De indeholdte funktioner er dog alle standardfunktioner i de fleste regnearkprogrammer. Ligningen kan derfor uden det store besvær opstilles en gang for alle i et regneark, som kan beregne

Box 2.2a Stoftransportligningen i forsimplet udgave.

Stoftransportligningen bliver med de nævnte forudsætninger:

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_p \frac{\partial C}{\partial x} - k_1 R C = R \frac{\partial C}{\partial t}$$

hvor

$$R = \left(1 + \frac{\rho_b}{\varepsilon} K_d \right)$$

Randbetingelser

A. Det porøse medium er fri for stof til starten:

$$C(x, t) = 0, \quad t = 0$$

B. Koncentrationsgradient i den anden ende forbliver uændret

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial x} = 0 \quad \text{for } x = \infty$$

C. Inputflowet af stof svarer for hvert tidspunkt, til den totale flux transporteret ved både advektion og dispersion:

$$\left(-D \frac{\partial C}{\partial x} + v_p C \right)_{x=0} = v_p \cdot f(t)$$

hvor:

$$f(t) = C_0 \exp(-\eta \cdot t) \quad 0 < t \leq t_0$$

$$f(t) = 0 \quad t > t_0$$

hvor C_0 og η er konstanter

Den generelle løsning til den opstillede stoftransportligning kan ses i box 2.2b.

resulterende koncentrationer som funktion af tid og sted for forskellige valg af inputdata. Fordelen ved den viste løsning er at den er generel, hvorfra løsninger under specielle forhold kan udvikles (f.eks. konstant indløbskoncentration, $\eta=0$; ingen nedbrydning og tilbageholdelse, $k_1=0$ og $R=1$; osv.). I speciallitteraturen gives flere eksempler på analytiske løsninger af den én-dimensionelle stoftransportligning med forskellige reaktionsbeskrivelse og randbetingelser^{20,21}.

2.8.3 Én-dimensionel løsning uden dispersion og nedbrydning - den relative hastighed

En forenklet, men meget illustrativ beskrivelse af transport af stoffer, der sorberes kan opnås hvis man ser bort fra dispersion og nedbrydning. Ved brug af den relative hastighedsbetragtning under umættede forhold. På

Box 2.2b Løsning til stoftransportligningen i box 2.2a

$$C(x,t) = A(x,t), \quad 0 < t \leq t_0$$

$$C(x,t) = A(x,t) - A(x,t-t_0) \exp(-\eta \cdot t_0), \quad t > t_0$$

hvor

$$A(x,t) = C_0 \exp(-\eta \cdot t) A_1(x,t) \quad \eta \neq k_1$$

$$A(x,t) = C_0 \exp(-\eta t) A_2(x,t) \quad \eta = k_1$$

$$A_1(x,t) = \frac{v}{v+U} \exp\left(\frac{x(v-U)}{2D}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{Rx-Ut}{2\sqrt{DRt}}\right) + \frac{v}{v-U} \cdot \exp\left(\frac{x(v+U)}{2d}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{Rx+Ut}{2\sqrt{DRt}}\right) + \frac{v^2}{2DR(k_1-\eta)} \cdot \exp\left(\frac{vx}{D} + (\eta - k_1)t\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{Rx+vt}{2\sqrt{DRt}}\right)$$

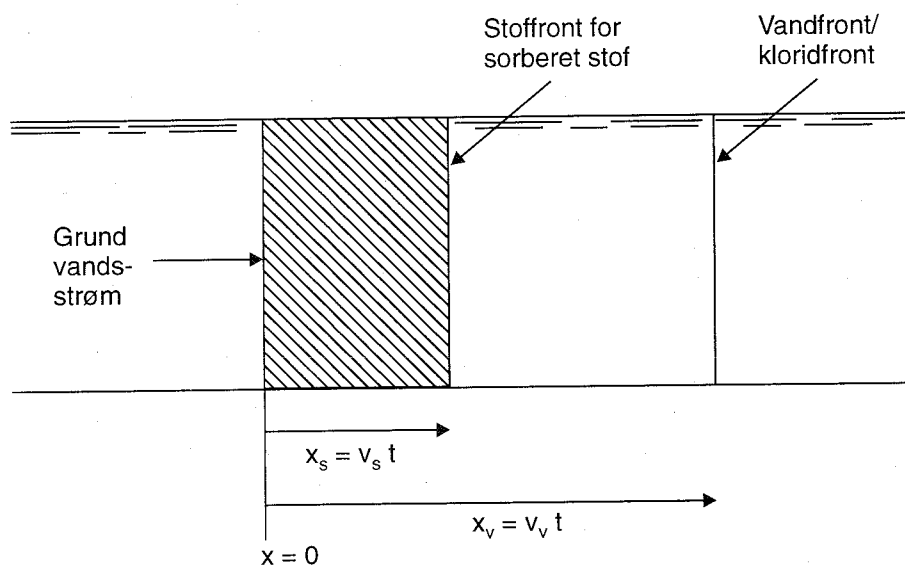
med

$$U = \sqrt{v^2 + 4DR(k_1 - \eta)}$$

$$A_2(x,t) = \frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{Rx-vt}{2\sqrt{DRt}}\right) + \left(\frac{v^2 t}{\pi DR}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{(Rx-vt)^2}{4DRt}\right) - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{vx}{D} + \frac{v^2 t}{DR}\right) \exp\left(\frac{vx}{D}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{Rx+vt}{2\sqrt{DRt}}\right)$$

figur 2.20 ses udbredelsen af en forurening til tiden t^2 . Stoffet injiceres kontinuert ved $x=0$ med start fra $t=0$. Vandfronten, og dermed fronten af et ikke sorberet stof som f.eks. klorid, har bevæget sig afstanden x_v . Fronten af sorberet stof forsinkes, og har kun bevæget sig strækningen x_s .

Box 2.3 viser udledningen af den relative hastighedsbetragtning, som den kaldes. Det ses at den relative hastighed er lig den reciproke retardationsfaktor. Dette betyder at retardationsfaktoren udtrykker hvor mange gange det sorberede stof er forsinket i forhold til vandstrømmen. I boxen er udtrykket forenklet yderligere. Da ρ_b og ϵ varierer betydelig mindre end fordelingskoefficienten, K_d gør, kan forholdet ρ_b/ϵ typisk sættes til 5.



Figur 2.20

Transport af sorberet og ikke sorberet stof til tiden t efter introduktion ved $x=0$ til tiden $t=0$.

Box 2.3 er udledet for strømning under mættede forhold, hvor hele den effektive porøsitet, ϵ , er vandfyldt. Ligningen for den relative vandringshastighed i Box 2.3 er dog også gældende for strømning i den umættede zone, idet at v_p er porehastigheden under den umættede strømning og ϵ erstattes med den vandfyldte porøsitet, ϵ_w . Formlen er dog ikke hel så nem at bruge under umættede forhold under praktiske forhold, idet infiltrationen er meget variable over tiden, hvilket kraftigt påvirker porehastigheden og den vandfyldte porøsitet. Ligningen i box 2.3 er jo udviklet under forudsætning af stationære forhold. Der skal derfor benyttes gennemsnitlige værdier, som måske kan være svære at fastsætte. For tungmetaller, som oftest bindes kraftigt i jorden, er der i afsnit 8.2.4 knyttet yderligere kommentarer til brugen af det relative hastighedskoncept under umættede forhold.

2.8.4 Én-dimensionel løsning for diffusiv transport

Ofte vil man være interesseret i at belyse stoftransporten i geologiske formationer (fed ler, usprækket kalk m.m.), hvor den konvektive vandtransport er så lille, at den kan negligeres. I sådanne tilfælde kan stoftransporten alligevel

være signifikant og er betinget af transport ved diffusion i porevandet²³. Den generelle løsning af den én-dimensionelle stoftransportligning i box 2.2b kan ikke benyttes i dette tilfælde da randbetingelsen forudsætter at stoftransporten ved indløbet styres af konvektiv transport. Box 2.4 giver ligning, randbetingelser og løsning for et stof styret alene af diffusion og sorption. Andre løsninger udviklet under andre randbetingelser findes i literaturen (se også Poulsen et al.²⁴ og kapitel 4).

Box 2.3 Uddledning af relativ hastighedsbetragtning.

Følgende massebalance opstilles udfra figur 2.20: Massebalancen udtrykker, at mængden af stof, der oprindeligt var i vandet (venstre side) nu er dels i vandet og på jorden, indenfor jordlegemet mellem $x = 0$ og $x = x_s$, (Højre side).

$$C \cdot \varepsilon \cdot x_v \cdot A = C_s \cdot \rho_b \cdot x_s \cdot A + C \cdot \varepsilon \cdot x_s \cdot A$$

Hvor A er tværsnitsarealet. Ved indsættelse af sorptionssammenhængen, $C_s = K_d C$ fås:

$$\frac{x_s}{x_v} = \frac{v_s}{v_p} = \frac{1}{1 + \frac{\rho_b \cdot K_d}{\varepsilon}} = \frac{1}{R}$$

hvor v_s er stoffronthastigheden og v_p er porevandshastigheden. R kaldes retardationsfaktoren

Jordens bulkmassefylde, ρ_b er typisk $1,6 \text{ kg L}^{-1}$, og den effektive porøsitet, ε er cirka $1/3$ i sandede jorde. Derved opnås følgende simple udtryk:

$$\frac{v_s}{v_p} = \frac{1}{1 + 5K_d} \quad (K_d \text{ indsat i } \text{L kg}^{-1})$$

2.8.5 To-dimensionel beskrivelse - generel løsning

At beskrive stoftransporten i en akvifer som én-dimensionel er selvfølgelig en kraftig forenkling. Den forudsætter i realiteten at stoffet, efter injektionen, øjeblikkeligt opblandes over hele dybden af akviferen (uendelig stor lodret transversal dispersion), mens at opblandingen sideværts er forsvindende (forsvindende vandret transversal dispersion). Dette passer dårligt overens med feltobservationer (se afsnit 6.1). For at gøre forholdene mere realistiske løses stoftransportligningen i to dimensioner. Oftest vælges de to vandrette dimensioner således at opblandingen til siderne kan beskrives. Dette betyder dog, at en øjeblikkelig opblanding over dybden stadig forudsættes. I literaturen er den to-dimensionelle stoftransportligning løst under forskellige forudsætninger²⁰. Wilson & Miller²⁵ løser den todimensionelle ligning indeholdende lineær sorption og 1. ordens nedbrydning. Porehastigheden, v_p , regnes konstant og parallel med x-aksen. Injektionen af stof forudsættes punktformig (og placeret i $x, y = 0$, og være af størrelsen $Q \text{ (L}^3 \text{T}^{-1})$). Injektio-

nen fordeler sig jævnt over hele akviferens tykkelse, d_m (L). Koncentrationen i injektionsvandet er C_0 ($M L^{-3}$). Baggrundsstofkoncentrationen forudsættes lig 0. Figur 2.21 viser modelkonfigurationen.

Box 2.4 En dimensional diffusiv transport.

Ligning for stof styret af diffusion og sorption (Fick's lov). Porevolumenet forudsættes vandmættet:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_e^* \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

hvor

$$D_e^* = \frac{\tau \cdot D_w}{R}$$

hvor τ er tortousiteten og D_w er diffusionskoefficienten i porevandet og R er retardationskoefficienten (se box 2.2a)

Randbetingelser

$$C(x,t) = C_i \text{ for } x > 0 ; t = 0$$

$$C(x,t) = C_0 \text{ for } x = 0 ; t > 0$$

$$C(x,t) = C_i \text{ for } x = \infty ; t > 0$$

Løsningen er:

$$C(x,t) = C_i + (C_0 - C_i) \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_e^* t}} \right)$$

Tortousiteten kan beregnes ud fra den effektive porøsitet, ϵ .

$$\tau = \epsilon^{1.33}$$

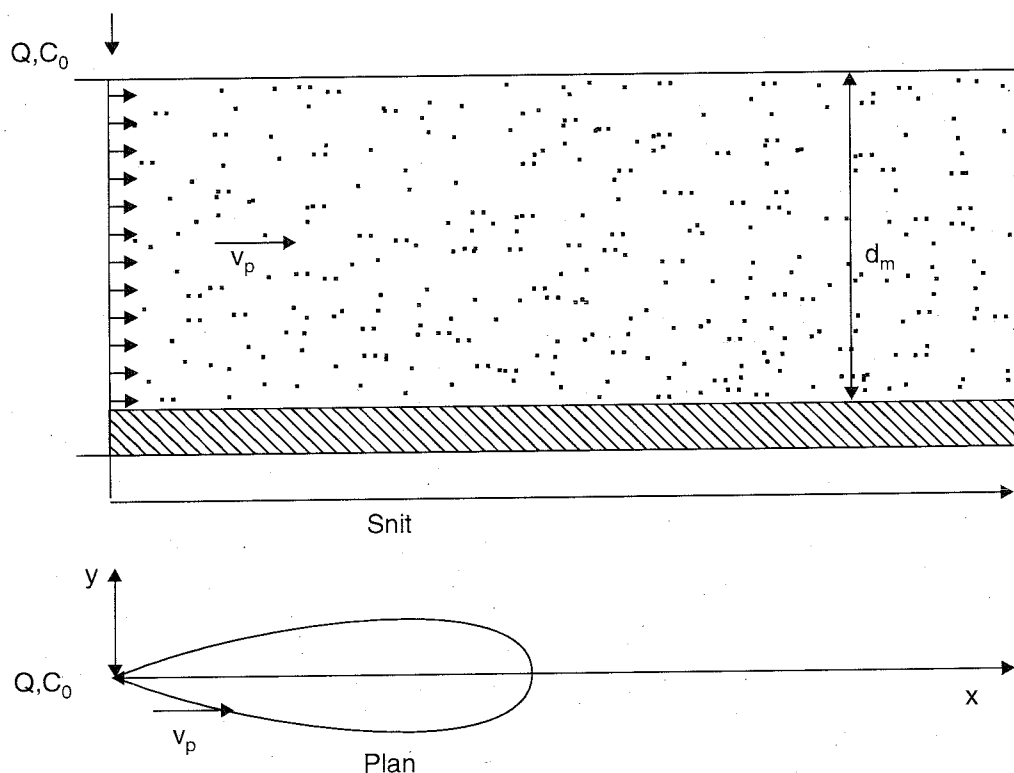
Løsningen til modellen er givet i box 2.5 både for det ikke-stationære tilfælde, samt det stationære tilfælde, som optræder, når der er ligevægt mellem injektionsmængden og den hastighed, hvormed stoffet spredes. Også disse ligninger virker, matematisk set, komplicerede, men indeholder kun funktioner kendt for almindelige regnearkprogrammer (Excel, Lotus m.m.).

2.8.6 Vandbalancemodellen - en to-dimensional snitmodel

De ovennævnte én- og to-dimensionelle modeller tager alle udgangspunkt i at det injicerede stof opblandes øjeblikkeligt over dybden i akviferen. Samtidig regnes der på en konstant og vandret strømningshastighed. I det følgende præsenteres en model som tager et helt andet udgangspunkt end de foranævnte. Modellen er to-dimensional i form af et vertikalt snit gennem under

grunden og beskriver vandets flow via en vandbalance²⁶. Strømningen i den umættede zone forudsættes lodret og beskrives som angivet i ligning 2.1. For strømningen i akviferen betragtes to tilfælde:

- I. Lineær strømning, dvs. parallelle potentialelinier og parallelle strømmlinier.
- II. Konvergerende radiær strømning (f.eks. hen mod forsyningsboring).



Figur 2.21
Modelkonfiguration for den to-dimensionelle stoftransportmodel.

I. Lineær strømning.

Figur 2.22 viser modelbetingelserne for denne model. Det forudsættes, at akviferen har en fast tykkelse, d_m , og er nedadtil begrænset af et impermeabelt lag. Nettonedsivningen sættes til N , og vandskellet tænkes placeret i afstanden x_s fra infiltrationspunktet. Da der tages hensyn til nettonedsivningen, vil strømningshastigheden stige jo længere nedstrøms, man bevæger sig. Samtidig vil strømmlinierne dykke længere ned i akviferen, da der, populært sagt, skal være plads til det nye vand, som infiltrerer længere nedstrøms (se figur 2.22).

I box 2.6 er angivet sammenhænge mellem afstand fra infiltrationspunktet, x , strømliniens dybde, d , samt tiden, t , det tager en vandpartikel at bevæge sig fra infiltrationspunktet.

Box 2.5 Stoftransportligningen i to dimensionel udgave.

Stoftransportligningen bliver med de nævnte forudsætninger:

$$D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_T \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} - v_p \frac{\partial C}{\partial x} - k_l RC = R \frac{\partial C}{\partial t}$$

Løsningen for det ikke stationære tilfælde:

$$C(x, y, t) = \left(\frac{Q \cdot C_0}{4d_m \varepsilon} \right) \sqrt{\frac{B}{2\pi r D_L D_T}} \exp\left(\frac{x-r}{B}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{-r/B + 2U}{\sqrt{2U}}\right)$$

hvor

$$B = \frac{2D_L}{v_p}$$

$$r = \sqrt{\left(x^2 + \frac{D_L}{D_T} y^2\right) \gamma}$$

$$\gamma = 1 + \frac{2Bk_l}{v_p}$$

$$U = \frac{r^2}{4\gamma D_L t}$$

Løsningen for det stationære tilfælde er:

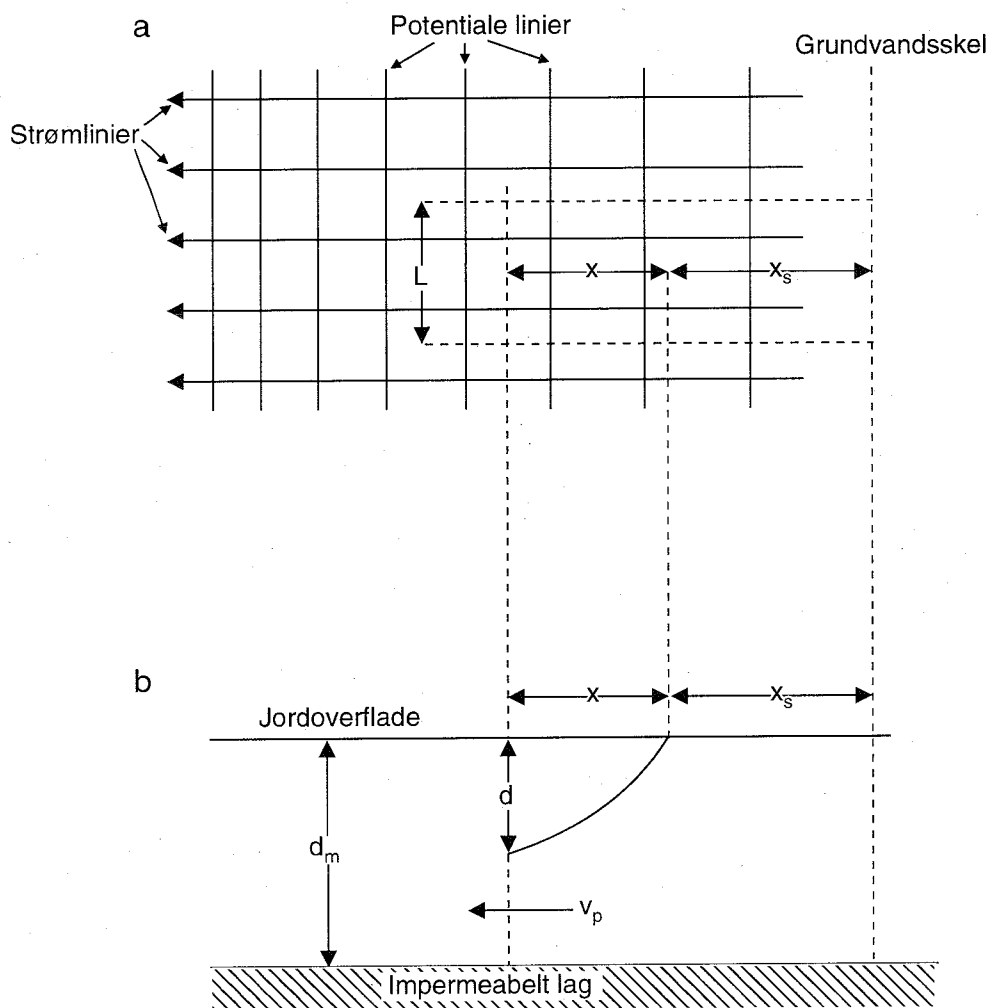
$$C(x, y) = \left(\frac{Q C_0}{2d_m \varepsilon} \right) \sqrt{\frac{B}{2\pi r D_L D_T}} \exp\left(\frac{x-r}{B}\right)$$

II. Konvergerende radiær strømning

Henholdsvis figur 2.23 og box 2.7 viser modelbetingelser og de udledte sammenhænge. Influenradius for boringen kan udregnes via en vandbalance, hvor den oppumpede mængde, Q , skal modsvare nettonedsivningen på arealet indenfor influensområdet. Denne sammenhæng er også angivet i boxen.

III. Stoftransport

Ved at negligere effekten af dispersion, kan den én-dimensionelle stoftransportligning løses langs en strømlinie. Negligeret af dispersionseffekterne er formentlig ingen dårlig tilnærmelse (se afsnit 6.1) sammenlignet med den usikkerhed, der ligger i beskrivelsen af geologiske og reaktionsmæssige



Figur 2.22

Vandbalancemodellen - lineære udgave. A) Horisontal plan med potetiale- og strømmlinier. B) Strømlinie udgående fra et punkt i afstanden x_s fra vandskellet.

sammenhænge. I denne model defineres sorptionen som lineær og nedbrydningen som 1.ordens nedbrydning (se box 2.2a øverst). Ved at kombinere løsningen til stoftransportligningen med den hydrauliske beskrivelse for både den umættede zone (ved brug af ligning 2.1) og den mættede zone (ved hjælp af box 2.6 og 2.7) kan transportafstande, svarende til et givent tidspunkt efter at stofnedrivningen starter, beregnes. Ligeledes kan resulterende stofkoncentrationer som følge af nedbrydning beregnes. Box 2.8 gengiver de gældende sammenhænge.

Box 2.6 Vandbalancemodellen - lineære udgave

Strømliniens dybde, d under grundvandsspejlet

$$d = \frac{x}{x + x_s} d_m$$

Afstanden, x , tilbagelagt på tiden t :

$$x = x_s \left(\exp \left(\frac{Nt}{\varepsilon d_m} \right) - 1 \right)$$

Porevandshastigheden, v_p :

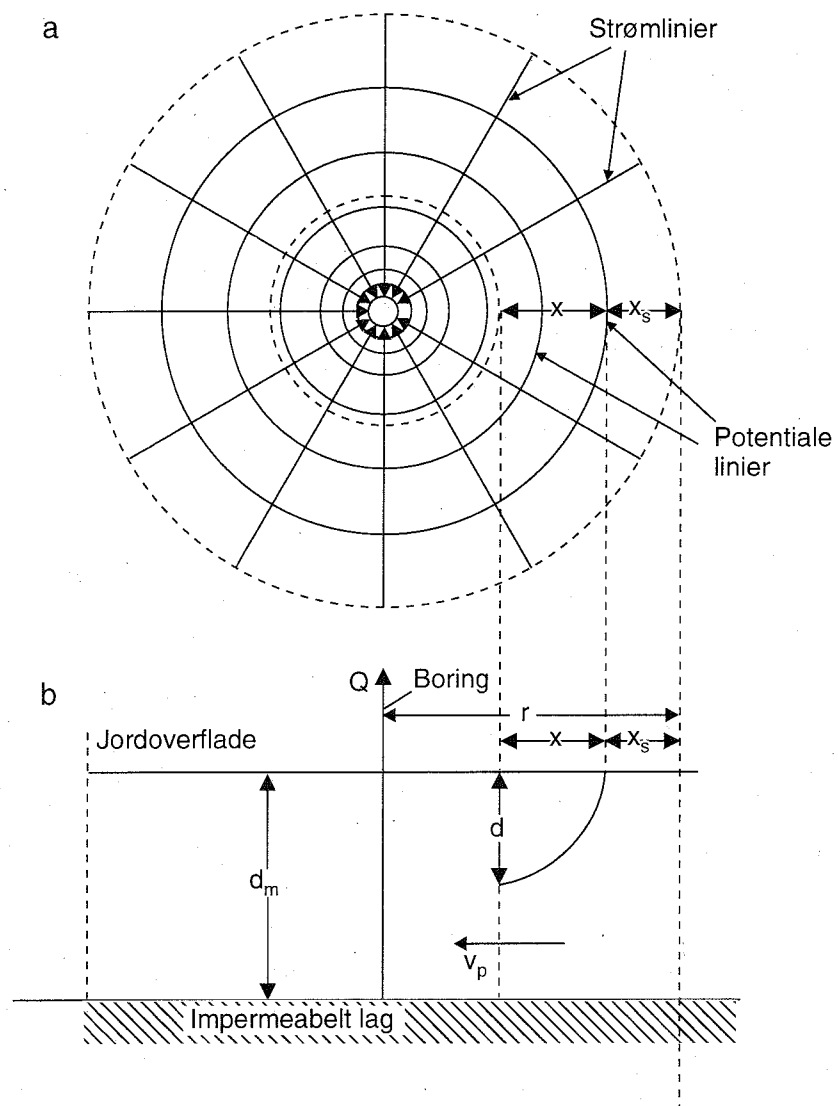
$$v_p = \frac{(x + x_s)N}{\varepsilon d_m}$$

hvor

- x_s = afstand fra infiltrationspunkt til vandskel (L)
- x = afstand fra betragtet punkt til infiltrationspunktet (L)
- d_m = akviferens tykkelse (L)
- d = dybden til strømlinien i det betragtede punkt (L)
- t = tiden siden infiltrationen startede (T)
- N = nettonedbør (LT^{-1})
- ε = effektiv porøsitet (ubenævnt)
- v_p = gennemsnitlig porevandshastighed i det betragtede punkt (LT^{-1})

2.8.7 Praktisk brug af grundvandsmodeller

Alle de ovennævnte analytiske modeller er opstillede under forenklende forhold. De kan dog hver især (afhængig af forholdene) benyttes som værktøj i et skøn på stoffets skæbne i undergrunden. Alle de vist modeller kan, som nævnt, forholdsvis nemt løses ved hjælp af et regnearksprogram. Alternativt findes der kommercielt tilgængelige PC-programmer med løsninger på analytiske modeller. Med den eksponentielle udvikling i PC-ernes regnekraft findes der efterhånden også mange numeriske modeller til PC. Hvis man ønsker at benytte numeriske modeller, bør de i de fleste tilfælde benyttes i en tre-dimensionel opsætning. Herved retfærdiggøres det at benytte en, i forhold til analytiske modeller, relativt mere kompliceret numerisk model.



Figur 2.23
 Vandbalancemodellen - konvergerende udgave. A) Horisontal plan med
 potentiale- og strømlinier. B) Strømlinie udgående fra et punkt i afstanden x_s
 fra vandskellet. Forsyningsboringens influensradius, r , er ligeledes vist. Efter
 Hoeks²⁶.

Box 2.7 Vandbalancemodellen- konvergerende radiær udgave, (der benyttes samme nomenklatur som i box 2.6).

Strømliniens dybde, d , under grundvandsspejlet:

$$d = \frac{x(2(r-x_s)-x)}{(x+x_s)(2r-(x+x_s))} d_m$$

Afstanden, x , tilbagelagt på tiden t :

$$x = (r-x_s) - \sqrt{((r-x_s)^2 - r^2) \exp\left(-\frac{Nt}{\varepsilon d_m}\right) + r^2}$$

Porevandshastigheden, v_p :

$$v_p = \frac{N}{2\varepsilon d_m} \left(\frac{r^2 - (r-(x+x_s))^2}{r-(x+x_s)} \right)$$

hvor r er influensradius for boringen:

$$r = \sqrt{\frac{\pi Q}{N}}$$

Q = Den gennemsnitlige oppumpningsrate (L^3T^{-1}) i forsyningsboringen.

(for resten af betegnelserne- se box 2.6)

Box 2.8 Stoftransport i vandbalancemodellen.

Stoffronthastigheden er i alle tilfælde:

$$v_s = v_p/R$$

Umættet zone:

Nedsivnings dybden i umættet zone for stoffronten, d :

$$d = \frac{N t}{\varepsilon_w R_u}$$

Opholdstiden for stoffet i umættet zone, t_u :

$$t_u = \frac{d_u \varepsilon_w R_u}{N}$$

Den relative stofkoncentration i den umættede zone:

$$\frac{C}{C_0} = \exp(-k_{1u} t), \quad t < t_u$$

hvor

ε_w er det volumetriske indhold af vand i den umættede zone (uben.)

R_u er retardationsfaktoren i den umættede zone (uben.)

d_u er tykkelsen af den umættede zone (L)

C_0 er kildekonzentrationen (ML^{-3})

k_{1u} er 1. ordensnedbrydningskonstanten i den umættede zone (T^{-1})

Mættet zone:

Sammenhænge mellem stoffrontens placering, x og transporttiden, t :

Lineær udgave:

$$x = x_s \left(\exp \left(\frac{N(t-t_u)}{\varepsilon_d R_m} \right) - 1 \right)$$

$$t = \frac{\varepsilon_d R_m}{N} \ln \left(\frac{x+x_s}{x} \right)$$

Konvergerende radiær udgave:

$$x = (r-x_s) - \sqrt{((r-x_s)^2 - r^2) \exp \left(\frac{N(t-t_u)}{\varepsilon_d R_m} + r^2 \right)}$$

Box 2.8 fortsat

$$t = \frac{\varepsilon d_m R_m}{N} \ln \left[\frac{(r - (x + x_s))^2 - r^2}{(r - x_s)^2 - r^2} \right]$$

Den relative koncentration, C/C_0 i den mættede zone (begge modeludgaver):

$$\frac{C}{C_0} = \exp(-k_{lm}(t - t_U) - k_{lv} t_U)$$

hvor

k_{lm} er førsteordens nedbrydningskonstanten i den mættede zone (T^{-1}).

2.9 Litteratur

1. Kjeldsen, P.; H. Holst; L. Kaalund; Y. Simonsen; N. Vendelboe. (1991): Jordprøvetagning på forurenede grunde - Strategier, metoder og håndtering. Udredningsrapport U8, lossepladsprojektet. Laboratoriet for tekniskhygiejne, Danmarks tekniske højskole., Lyngby.
2. Fetter, C.W. (1993): Contaminant hydrology. MacMillan Publishing Company, New York. pp. 1-456.
3. Knox, R.C.; D.A. Sabatini; L.W. Canter. (1993): Subsurface transport and fate processes. Lewis, pp. 1-430.
4. Miljøstyrelsen. (1994): Upublicerede tal.
5. Korsgaard, T.; C.R. Petersen; C. Nielsen; L. Andersen; O. Michaelsen; J. Skaarup; D. Borg; J. Andersen; B. Bjerre; P. Henriksen. (1989): Forurenede gasværksgrunde. Udredningsrapport U4, lossepladsprojektet. Laboratoriet for teknisk hygiejne, Danmarks Tekniske Højskole., Lyngby.
6. Kjeldsen, P.; P.L. Bjerg; P. Winther; K. Rügge; J.K. Pedersen; B. Skov; A. Foverskov; S. Würtz; T.H. Christensen. (1993): Assessing the variability in leachate migration from an old municipal landfill. Sardinia 93, fourth international landfill symposium, S. Margherita di Pula, Italy 11-15 October, proceedings, Vol II. CISA -Environmental sanitary engineering centre, Cagliari, Italy. pp. 1519-1531.
7. Christensen, T.H.; J.B. Jørgensen; L. Andersen. (1982): Noter om : Kontrollerede lossepladser. Teknisk Forlag, København.
8. Kjeldsen, P. (1995): Landfill gas migration in soil, Christensen, T.H.; R. Cossu; R. Stegmann. (eds.), Landfilling of waste: Biogas. E & FN Spon., London, GB.
9. Jørgensen, M.; P. Kjeldsen. (1994): Kildestyrke beregning for gamle lossepladser. Rapport under udarbejdelsen til miljøstyrelsen. Institut for Miljøteknologi, DTU., Lyngby.
10. Kromann, A.; L. Ludvigsen; T.H. Christensen. (1995): Degradability of chlorinated organic compounds in landfills. Artikel til SARDINIA 95, Fifth international landfill symposium, 2-6 october 1995, S. Margherita di Pula (Cagliari), Sardinien, Italien.
11. MacKay, D.; P.V. Roberts; J.A. Cherry. (1985): Transport of organic contaminants in groundwater. *Environmental Science & Technology*, 19, 384-392.
12. Lyngkilde, J.; T.H. Christensen. (1992): Redox zones of a landfill leachate pollution plume (Vejen, Denmark). *Journal of contaminant hydrology*, 10, 273-289.
13. Bjerg, P.L.; K. Rügge; J.K. Pedersen; T.H. Christensen. (1994): Distribution of redox sensitive groundwater parameters downgradient of a landfill (Grindsted, Denmark). *Environmental Science & Technology*, (In Press)
14. Christensen, T.H.; P. Kjeldsen; H.J. Albrechtsen; G. Heron; P.N. Nielsen; P.L. Bjerg; P.E. Holm. (1994): Attenuation of pollutants in landfill leachate polluted aquifers. *Critical reviews in environmental science & technology*, 24, 119-202.
15. Arvin, E. (1985): Olieprodukters vandopløselighed. Indlæg ved møde om olieforureningscases 29. april 1985. ATV-Komiteen vedrørende grundvandsforurening.
16. Andersen, J.N.; L.P. Mikkelsen. (1989): Grundvandsforurening fra gasværker. *Vand og Miljø*, 7, 317-321.

17. Larsen, G.; J. Frederiksen; A. Villumsen; J. Fredericia; P. Gravesen; N. Foged; B. Knudsen; J. Baumann. (1988): Vejledning i ingenørgeologisk prøvebeskrivelse. DFG bulletin, 1. Dansk geoteknisk forening.
18. Lindhardt, B. (1992): Fordampning af flygtige organiske stoffer fra jord. Forelæsningsnote til 6370 Jord- og grundvandsforurening. Laboratoriet for teknisk hygiejne, Danmarks Tekniske Højskole, Lyngby.
19. Heron, G.; T.H. Christensen; J.C. Tjell. (1994): Oxidation capacity of aquifer sediments. *Environmental Science & Technology*, 28,153-158.
20. Javandel, I.; C. Doughty; C.F. Tsang. (1984): Groundwater transport: Handbook of mathematical models, water resources monograph series, Vol 10. American geophysical union, Washington, DC. pp. 1-228.
21. Van Genuchten, M.Th.; W.J. Alves. (1982): Analytical solutions of the one-dimensional convective-dispersive solute transport equation. U.S. Department of Agriculture, Technical Bulletin, 1661, pp. 1-149.
22. Arvin, E.; B. Jensen. (1990): Grundvand, Lærebog i vandforurening. Polyteknisk forlag, Lyngby.
23. Johnson, R.L.; J.A. Cherry; J.F. Pankow. (1989): Diffusive contaminant transport in natural clay: A field example and implications for clay-lined waste disposal sites. *Environmental Science & Technology*, 23,740-749.
24. Poulsen, M.; R.L. Johnson; B.L. Parker; J.A. Cherry. (1993): Diffusion of trichlorethylene in a natural clay: A field experiment. In: Contaminated soil. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, NL. pp. 547-548.
25. Wilson, J.L.; P.J. Miller. (1978): Two-dimensional plume in uniform ground-water flow. *Journal of the hydraulics division, ASCE*, 104,503-514.
26. Hoeks, J. (1981): Analytical solutions for transport of conservative and nonconservative contaminants in groundwater systems. *Water, Air & Soil Pollution*, 16,339-350.

